

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931.

N° 29.

Contribution à l'Étude Analytique

DE

QUELQUES BOIS COLONIAUX

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 11 Novembre 1931

PAR

P. MARMASSE

PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE PARIS

ANCIEN ASSISTANT A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

JURY

MM. LEBEAU, Président.
DAMIENS, Professeur.
BEDEL, Agrégé.

LE MANS
IMPRIMERIE MONNOYER
12, PLACE DES JACOBINS, 12

1931

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE
DE
QUELQUES BOIS COLONIAUX

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931.

N° 29.

Contribution à l'Étude Analytique

DE

QUELQUES BOIS COLONIAUX

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Novembre 1931

PAR

P. MARMASSE

PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE PARIS

ANCIEN ASSISTANT A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

JURY { MM. LEBEAU, Président.
DAMIENS, Professeur.
BEDEL, Agrégé.

LE MANS
IMPRIMERIE MONNOYER
12, PLACE DES JACOBINS, 12

1931

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. ✱, Q I.
 PERROT, Assesseur, O. ✱, Q I.
 G. DURSENT, Secrétaire, ✱, Q I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. ✱, Q I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, Q I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, Q I.	Hist. natur. des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, Q I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, Q I.	Pharmacie chimique.
GUERBET, ✱, Q I.	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, Q I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, Q I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, ✱, Q I.	Botanique générale.
TASSILLY, ✱, Q I.	Physique.
DAMIENS, ✱, Q I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, Q I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, Q I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, Q I.	(Professeur sans chaire).
LAUNOY, O. ✱, Q I.	—

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, ✱, Q I., GRIMBERT, ✱, Q I.
 et DÉLÉPINE, O. ✱, Q I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONORAT, ✱, Q I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, Q I.	Cryptogamie.
LAUNOY, O. ✱, Q I.	Pharmacodynamie.
FABRE, ✱, Q I.	Minéralogie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, Q I.	MM. MASCRÉ, Q I.	MM. BEDEL, Q I.
PICON, Q I.	FLEURY, Q I.	RÉGNIER, Q I.
FABRE, Q I.	BACH, Q I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, Q I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FABRE, Q I., et RÉGNIER, Q I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGUES, Q I.	Micrographie.
LEROUX, Q I.	Physique.
DEVAL, Q I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, Q I., PICON, Q I., et FLEURY, Q I., agrégés, chargés des	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, Q I.



A MON MAÎTRE,
MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU,
PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

*Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.*

ANGÉLIQUE



Dicorynia paraensis BENTH.

ACAJOU D'AFRIQUE



Khaya ivorensis A CHEV.

AVODIRÉ



Turreanthus africanus (WELW.) PELLEGR.

AZOBÉ



Lophira procera A. CHEV.

ÉVINO



Vitex pachyphylla BAKER

IROKO



Chlorophora excelsa BENTH. et Hook.

MAKORÉ



Minusops Heckeli (A. CHEV.) H. LEC.

MANIL



Symphonia globulifera L. f.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE

DE

QUELQUES BOIS COLONIAUX

INTRODUCTION

L'examen chimique de quelques bois coloniaux, que nous avons entrepris, nous a été confié par M. le Professeur LEBEAU; il avait pour but la continuation de ses recherches sur les combustibles solides, qui l'amènèrent à étudier la pyrogénéation du bois et celle de ses constituants principaux : les celluloses et les lignines.

Ces divers travaux se trouvent réunis dans d'importants mémoires, et ceux concernant les bois sont exposés dans une communication faite, en octobre 1927, au VII^e Congrès de Chimie industrielle (1). Les essais effectués comportaient la détermination des teneurs en eau, en cendres, en extraits aqueux et acétonique, en cellulose et lignine, et, enfin, la pyrogénéation fractionnée des bois et de leurs constituants. Les méthodes employées furent appliquées à plusieurs bois indigènes, et aussi à deux bois coloniaux : le *Bossé* de la

(1) P. LEBEAU, Conférence faite à la séance d'ouverture du VII^e Congrès de Chimie industrielle : « Chimie et Industrie », vol. 19, N^o 4 bis, p. 73, Avril 1928.

Côte d'Ivoire, *Guarea cedrata* (A. CHEV.) PELLEGR. (Méliacées), et l'*Okoumé* du Gabon, *Aucoumea Klaineana* PIERRE (Burséracées), mis à la disposition de M. le Professeur LEBEAU par M. le Professeur Em. PERROT.

L'intérêt des résultats obtenus à cette époque, pour ces deux échantillons, a porté le *Comité national des bois coloniaux* à demander la continuation de semblables recherches sur d'autres espèces, choisies parmi des peuplements importants de nos possessions africaines et américaines. Les bois qui nous ont été remis pour examen proviennent d'arbres qui répondent aux descriptions succinctes suivantes, et dont les noms sont indiqués ci-après :

L'Acajou d'Afrique (2), *Khaya ivorensis* A. CHEV., *Khaya Klainei* PIERRE (Méliacées), est un arbre assez commun de la forêt tropicale de la Côte d'Ivoire, pouvant atteindre 20, 30, parfois 50 mètres de fût, sur 2 mètres de diamètre.

Son écorce, grisâtre, épaisse, non fendillée, est rouge à l'intérieur.

Le bois est mi-dur, d'aspect homogène, faiblement poreux ; le cœur est rouge saumoné. Il se laisse scier, raboter et fendre avec facilité.

L'acajou est l'essence la plus exploitée de la Côte d'Ivoire, et on exporte de la colonie plus de 60.000 tonnes par an.

Il est utilisé pour de nombreux usages, particulièrement en ébénisterie et en menuiserie.

L'Angélique ou improprement, Teck de la Guyane :

(2) Em. PERROT, « Les bois de la Côte d'Ivoire », fasc. I, fiche N° 401 ; Larose, édit.

Noms vernaculaires : *Kéguigo*, *Dubiri* (appollonien), *Lokobua* (attié), *Ndola* (gabon), *Biribu* (bariba), *Houngo* (bakoko), *Abeubeu* (galoa), *Ombega* (m'pougué).

Dicorynia paraensis BENTH. (Légumineuses-Césalpiniées) (3), est, comme l'indique son nom, une espèce américaine. On la trouve dans les Guyanes et le nord du Brésil; on la rencontre surtout dans les forêts de la Guyane française, on l'y considère comme l'essence la plus abondante (10 % de fréquence moyenne), surtout dans les terrains secs. Elle ne forme jamais de peuplements purs. C'est un très bel arbre pouvant atteindre 15 mètres de haut et 1 m. 40 à 1 m. 60 de diamètre. Le fût est cylindrique et droit, très élancé, s'appuyant sur un empatement d'environ 2 mètres de haut à deux ou trois accotements.

L'écorce est gris rougeâtre ou brun rosé, épaisse de 8 à 10 millimètres, portant par places de petites verrues. Entre l'écorce et le bois suinte une gomme brune, grasse mais non collante. L'aubier est blanchâtre à l'abatage, brun clair lorsqu'il est sec, épais de trois à six centimètres. Le bois de cœur, d'abord rose, prend rapidement un ton doré sur fond brun violacé; il est veiné sur quartier; le grain est moyennement fin, et la texture compacte. Il se scie et se rabote assez facilement, à condition d'utiliser des aciers spéciaux et un faible angle d'attaque, mais il désaffûte rapidement les scies et les couteaux.

L'angélique, au point de vue des usages, se comporte dans beaucoup de cas comme le teck, qu'il concurrence de plus en plus en menuiserie et pour les constructions navales.

L'Avodiré (4), *Turreanthus africanus* PELLEGR., *Gua-*

(3) A. BERTIN, « Les bois de la Guyane française et du Brésil, p. 48; Larose édit., Paris, 1920.

Noms vernaculaires : *Angélique rouge*, *Angélique gris*, *Angélique bâtard*, *Angélique franc* (Guyane), *Basralocus* (Guyane hollandaise).

(4) EM. PERROT, « Les bois de la Côte d'Ivoire », fasc. I, fiche N° 410; Larose, édit.

Noms vernaculaires : *Hagué* (agni), *Hakué* (atlié), *Agboui* (abé, ébrié), *Avodiré* (appollonien).

rea africana WELW., *Bingeria africana* A. CHEV. (Méliacées), est un arbre originaire de la Côte d'Ivoire dont la hauteur peut être de 25 mètres, et le diamètre de 90 centimètres. Son écorce est d'un gris cendré, finement fendillée longitudinalement, et blanchâtre à l'intérieur.

Le bois est de dureté moyenne, léger et assez poreux, de couleur claire, blanc légèrement moiré, à grain fin.

Son travail aisé et sa bonne tenue en font une espèce recherchée pour de multiples emplois, spécialement en menuiserie légère.

L'**Azobé**, *Lophira procera* A. CHEV. (Lophiracées) (5), est une espèce très abondante au Cameroun, comme au Gabon et à la Côte d'Ivoire. C'est un très grand arbre ; son bois est constitué par un aubier peu épais, assez clair, et un bois de cœur brun violacé, uni, très dur. On y trouve des pores longs et larges se détachant sur le fond en teintes plus claires. Il est facile à scier, mais l'opération demande beaucoup de temps ; il se rabote assez difficilement, par contre il se polit bien.

La dureté de ce bois le place bien au-dessus du chêne. Sa résistance au choc et à l'usure est à toute épreuve. On pourrait l'employer avantageusement comme bois de parquet et marches d'escaliers. Il est, de plus, très apprécié pour les travaux maritimes, en raison du fait qu'il ne pourrit que très difficilement et qu'il n'est pas attaqué par les tarets.

Le **Dabéma**, *Piptadenia africana* Hook. f. (Légumi-

(5) Aug. CHEVALIER, « Végétaux utiles de l'Afrique tropicale française », p. 104-105 ; Paris 1916.

Noms vernaculaires : *Akogha*, *Akoura*, *Okao* (pahouin), *Esso* (bonoua), *Assol* (brignan), *Azobé* (appollonien), *Bongosi* (douala), *Esoré* (agui), *Mona* (attié), *Ous*, *Oué* (abé), *Mowoué* (alié), *Ekoka*, *Lihos*, *Dervo* (bakoko), *Koai* (mabia).

neuses-Mimosées) (6), est un arbre très répandu dans toute la forêt de la Côte d'Ivoire.

Le bois est gris jaunâtre, sans veines, à pores très creux ; le cœur et l'aubier sont sensiblement analogues comme texture. Il se range dans la catégorie des bois demi-durs à retrait moyen.

Le sciage s'effectue aisément, mais la fente ainsi que le rabotage sont assez difficiles. Jusqu'ici, cette espèce n'a guère été exploitée que pour des usages locaux (menuiserie et construction), et elle est peu employée en Europe.

Le **Dina**, *Dialium* sp. : (aff. *D. connaroides* HARMS) (Légumineuses-Césalpiniées) (7), est un arbre assez commun, atteignant 30 mètres de hauteur de fût et 1 m. 50 de diamètre. Son écorce est très épaisse, grise, très finement rugueuse et non crevassée. Le bois comprend un aubier et un cœur très différenciés. L'aubier est assez épais, et d'un blanc jaunâtre. Le cœur est brun rosé : il présente des veines plus ou moins foncées ; son grain est fin et ses pores, petits, ont une couleur plus claire.

Cette espèce est extrêmement dure ; cependant, son sciage et son rabotage restent assez faciles. Elle est susceptible de prendre un beau poli. Nous noterons que, lors du dégrossissage à la raboteuse mécanique, sous un fort régime de rotation, nous avons observé l'incandescence de parcelles du bois découpé qui sortaient de la machine au milieu d'une gerbe

(6) Jean MENIAUD et Frédéric BRETONNET, « Les bois coloniaux d'Afrique », p. 43 ; Imprimerie administrative de Melun, 1926.

Noms vernaculaires : *Abé* (ébrié), *Dabéma* (appollonien), *Ehé* (abé), *G'Bon* (attié), *Kuanga iniama* (agni), *Nainvi* (bondoukou).

(7) Aug. CHEVALIER, « Végétaux utiles de l'Afrique tropicale française », p. 176 ; Paris 1916.

Noms vernaculaires : *Kindzou* (m'pongoué et nkomi), *Eyoum*, *Angan*? (pahouin).

d'étincelles. Pour le travailler, il est nécessaire de diminuer fortement l'attaque, et, même avec cette précaution, la température du morceau est restée élevée pendant toute l'opération.

L'Evino, *Vitex pachyphylla* BAKER (Verbénacées) (8), est un assez bel arbre du Gabon : il atteint 20 à 25 mètres de hauteur et 1 mètre de diamètre. On le trouve en abondance dans les peuplements des forêts alluvionnaires, voisins de la côte, ainsi que dans les dépressions marécageuses ou marigots.

Le cœur et l'aubier du tronc sont peu différenciés, et de couleur jaune paille grisâtre ; le grain est mi-fin. Ce bois est moiré sur quartier et satiné : il se scie et se rabote très facilement. Il peut être considéré comme une espèce à utiliser en menuiserie et ébénisterie massive.

L'Iroko, *Chlorophora excelsa* BENTHAM et HOOKER (Moracées) (9), est un très bel arbre droit cylindrique, pouvant avoir jusqu'à 30 mètres de hauteur de fût et 1 m. 60 de diamètre. Son écorce est gris blanchâtre, rugueuse, et laisse exsuder un latex blanc jaunâtre. L'aubier jaune pâle est très abondant dans les arbres jeunes ; le cœur jaune gris clair se fonce rapidement à l'air pour passer au ton vieux chêne.

Ce bois, assez dur et d'une densité relativement élevée,

(8) Aug. CHEVALIER, « Végétaux utiles de l'Afrique tropicale française », p. 281 et pl. XXV ; Paris, 1916.

Noms vernaculaires : *Angona* (pahouin), *Evino* (gabonais n'komi), *Mouindo* (loango), *M'Bota* (Bapounou).

(9) Aug. CHEVALIER, « Végétaux utiles de l'Afrique tropicale française. Sa forêt et les bois du Gabon », p. 313 ; Challamel édit., Paris, 1917.

Noms vernaculaires : *Agui* (ébrié), *N'Diou Akédé* (abé), *Bouzo* (bambara), *Edoum* (appollonien), *Egouzi* (brignan), *Elui* (agni), *Guenlé* et *Guento* (bondoukou), *Mandji* (m'pongoué), *Mouangui* (bakondo), *Mui* (attié), *Roko* (Dahomey), *Aban* ou *Abang* ou *Aban Heli* (pahouin), *Kambala* (gabonais et Settécania), *Nombo* (sikiani), *Eloun* (pahouin), *Bang* (Douala), *Bing* (bakoko), *Adoum* (Yaoundé).

se travaille bien ; son sciage est cependant difficile, et produit des poussières désagréables pour les ouvriers.

L'iroko est considéré comme une des meilleures espèces de la côte ouest-africaine. Dès maintenant, on l'emploie en ébénisterie ; menuiserie et pour les constructions navales.

Le **Makoré**, *Mimusops Heckeli* H. LEC., *Dumoria Heckeli* A. CHEV. (Sapotacées) (10), donne des arbres cylindriques très droits, atteignant 25 à 30 mètres de hauteur de fût avec 1 m. 60 de diamètre.

Cette espèce est peu abondante, mais fournit des arbres qui se classent parmi les plus gros des forêts de la Côte d'Ivoire. Les exploitants hésitent même quelquefois à abattre les sujets trop volumineux, en raison des difficultés qu'ils éprouvent à amener les billes au port d'embarquement (le bois ne flotte pas à l'état vert).

Ce bois est constitué par un aubier et un cœur ayant une texture semblable, mais de couleur différente. Le bois de cœur est rose ou rosé brun à grain fin, fréquemment moiré, sans mailles, à veines plus marquées ; l'aubier est plus pâle, tirant sur le jaune.

Le sciage et le rabotage sont faciles, mais les poussières soulevées par ces opérations sont irritantes pour les muqueuses, aussi est-on obligé d'aérer fortement les ateliers.

Il se prête à de nombreux usages en menuiserie légère et ébénisterie, à condition toutefois de prendre du bois sec, le makoré subissant un assez fort retrait au séchage.

(10) Aug. CHEVALIER, « Exploration botanique de l'Afrique occidentale française », t. I, p. 394 ; Chevallier édit., 1920.

Noms vernaculaires : *Garésu* (bété), *Makaru* ou *Makoré* (appollonien), *M babou* ou *M'babu* (attié et abé).

Le **Manil**, *Symphonia globulifera* L. f. (Guttifères) (11), est un grand arbre des régions tropicales, pouvant atteindre 30 à 40 mètres de hauteur, et 60 à 80 centimètres de diamètre.

Son écorce gris jaunâtre est quelquefois crevassée, et laisse exsuder de nombreuses gouttelettes d'un latex jaune.

Le bois est constitué par un aubier de couleur blanc grisâtre, et un cœur bien différencié de teinte jaunâtre. Il est moyennement dur, et son travail est facile.

Le **Teck**, *Tectona grandis* L. f. (Verbénacées) (12), est une essence asiatique. On ne le rencontre à l'état spontané qu'en Birmanie, au Siam et en Indochine (vallée du Mékong presque exclusivement). Il fut implanté à Ceylan, à Java et en Afrique (notamment au Togo et au Cameroun). Il se propage par semis naturels avec une grande facilité, lorsqu'il se trouve dans de bonnes conditions de végétation. On le rencontre surtout sur les pentes et zones accidentées des forêts clairiérées de l'intérieur.

Vers 60-70 ans, il peut fournir un tronc de 60 à 70 centimètres de diamètre, et de 15 à 20 mètres de hauteur; les tecks les plus vieux atteignent jusqu'à 1 m. 50 de diamètre, mais ils sont assez fréquemment creux à leur base. Aussi les arbres sont-ils exploités vers 80-90 ans.

Le bois est de couleur brun clair, parfois brun foncé ou légèrement rougeâtre. Il se travaille facilement, et il est susceptible de prendre un beau poli. Il est, en outre, recherché pour les constructions navales, en raison de la présence, dans

(11) A. BERTIN, « Mission forestière coloniale », t. V; Larose édit., Paris, 1920. — Bull. agence génér. des colonies, p. 118; janvier 1931.

Noms vernaculaires : *Manil* (Guyane française), *Manniballi*, *Karimanni*, *Buck-wax tree* (Guyane anglaise), *Hog gum*, *Doctor gum*, *Board wood* (Antilles anglaises), *Anany*, *Oani* (Brésil), *Ben*, *Arquané* (Côte d'Ivoire), *Osongho* (Gabon).

(12) J. MENIAUD, « Actes et Comptes-rendus de l'Association Colonies-Sciences », t. VI, N° 62-63, p. 170; Août-sept. 1930.

ses tissus, d'une oléo-résine qui lui assure une bonne conservation.

Les recherches, faisant l'objet de notre travail, comportent une étude analytique des différentes espèces de bois décrits ci-dessus, et celle de leurs constituants essentiels.

Parmi les auteurs qui ont contribué tout particulièrement à étendre nos connaissances sur la composition des bois, nous pouvons citer FREMY (13), HUGO MÜLLER (14), KLASON (15), KÖNIG et BECKER (16), SCHWALBE et BECKER (17), MAHOOD et CABLE (18), DORE (19), HEIM DE BALSAC (20), HAWLEY et WISE (21), E. HÄGGLUND (22). Dans la plupart des cas, les analyses données comportent un dosage par différence de certaines substances (pentosanes, celluloses ou lignines selon les cas), et les techniques analytiques suivies sont parfois assez infidèles, ainsi que nous le verrons au cours du développement même de ces recherches.

Les bois renferment de nombreuses matières minérales et organiques. L'identification complète de ces dernières, même pour une seule variété, conduirait à des séparations fort longues. Ainsi que l'ont fait déjà de nombreux chercheurs, d'une façon plus ou moins complète, pour certaines variétés

(13) FREMY, C. R., t. XLVIII, p. 862; 1859. — URBAIN « Conférence sur les travaux de Frémy et de ses élèves », Annales agronomiques, t. IX, p. 529; 1883.

(14) HUGO MÜLLER, Die Pflanzenfaser, d'après Schwalbe, Chemie der Cellulose; Berlin, 1911.

(15) KLASON, « Contribution à la connaissance de la composition du bois de pin »; Berlin, 1911.

(16) KÖNIG et BECKER, Papierfabrik., t. XVII, p. 981; 1919.

(17) SCHWALBE et BECKER, Zeits. f. angew. Ch., t. XXXII (I), p. 229, 1919.

(18) MAHOOD et CABLE, J. Ind. Eng. Chem., t. XIV, p. 933; 1922.

(19) DORE, J. Ind. Eng. Chem., t. XI, p. 556; 1919; t. XII, p. 264, 472, 476, 984; 1920.

(20) HEIM DE BALSAC, Travaux du laboratoire des productions coloniales, Ministère des Colonies; 1926.

(21) HAWLEY et WISE, « Chemistry of wood »; New-York, 1926.

(22) E. HÄGGLUND, « Holzchemie »; Leipzig, 1928.

de plantes et de bois indigènes, nous avons limité ces déterminations au dosage global, d'une part, des principes extracitifs solubles dans l'eau, et, d'autre part, de ceux dissous par l'acétone. Par ailleurs, nous nous sommes surtout attaché à une évaluation aussi précise que possible de leur constituants essentiels, à savoir :

- 1° Hydrates de carbone (pentosanes et celluloses);
- 2° Lignines ou lignones.

L'analyse immédiate que nous avons entreprise sur ce sujet comportera donc les chapitres suivants :

- I. — Densité apparente.
- II. — Humidité.
- III. — Cendres.
- IV. — Extraits aqueux.
- V. — Extraits acétoniques.
- VI. — Dosage et analyse des hydrates de carbone (pentosanes, celluloses).
- VII. — Dosage et analyse des lignines.

Chacun de ces paragraphes comprendra l'exposé des méthodes et leur discussion, l'application de la technique choisie pour tous les échantillons. Nous grouperons, sous forme de tableaux, les résultats analytiques, afin de pouvoir les comparer, les essences étant toujours classées par ordre de densité apparente décroissante.

Cette étude a été effectuée au laboratoire de M. le Professeur LEBEAU à la Faculté de Pharmacie de Paris. Nous exprimons ici au Maître, qui nous a initié à la recherche scientifique et a bien voulu nous honorer de ses conseils, nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

Nous associons à ces remerciements M. le Directeur du Comité National des Bois Coloniaux, pour l'amabilité avec laquelle il a mis à notre disposition les échantillons nécessaires à la réalisation de ces recherches.

Nous adressons également l'expression de notre plus vive gratitude à M. COURTOIS, Chef du Laboratoire de Pharmacie chimique, pour la bienveillance avec laquelle, pendant notre long séjour au laboratoire, il nous a souvent fait bénéficier de ses avis éclairés et de ses encouragements.

Qu'il nous soit permis aussi de remercier M^{lle} MICHEL, pour le concours aimable qu'elle nous a apporté au cours de l'exécution de ce travail.

I. — DENSITÉ APPARENTE

Les échantillons sciés qui nous ont été fournis ont servi, après un simple équarrissage à la raboteuse, à la détermination de la densité apparente. Les mesures de longueur ont été effectuées au millimètre près, et ont permis de calculer, avec une précision suffisante, les volumes des morceaux employés. Ils ont été pesés sur une balance Roberval ordinaire, leurs poids oscillant entre un et cinq kilogs.

Ces déterminations ont été faites le même jour pour tous les bois, sans traitement préalable de dessiccation ou d'humidification : elles sont donc sujettes à des variations selon l'état hygroscopique de l'atmosphère ; cependant, en opérant sur de grosses masses de bois, dont la dessiccation ne peut être que très lente, nous croyons être à l'abri d'erreurs trop importantes. Les valeurs trouvées seront, en tous cas, comparables entre elles, toutes les mesures ayant été faites dans les mêmes conditions et au même moment.

Nous donnons ci-dessous, pour chaque échantillon, les volumes mesurés, les poids correspondants, et les densités calculées.

Bois étudiés	Volume en cm ³	Poids en gr.	Densité apparente
Dina	2.803	3.220	1.148
Azobé	4.722	4.920	1.040
Angélique.....	2.320	2.030	0.875
Teck Togo III.....	5.396	3.970	0.735
Teck du Laos.....	4.621	2.930	0.633
Manil	8.522	5.307	0.622
Makoré	9.020	5.548	0.615
Iroko.....	7.326	4.190	0.572
Iroko (1).....	7.326	4.380	0.597
Evino.....	9.030	5.123	0.567
Dabéma.....	8.957	4.860	0.542
Acajou.....	12.168	6.370	0.523
Avodiré.....	10.113	4.770	0.471

(1) Après un séjour de six mois à la température du laboratoire.

Les densités élevées des bois de Dina, d'Azobé et d'Angélique (allant de 1.148 à 0,875) vont de pair avec de grandes duretés. Ces espèces sont, en général, difficiles à scier et à raboter; elles usent rapidement les outils, et résistent à la mouture au moulin de fer. Elles chauffent sous la raboteuse, mais de façon d'autant moindre que l'on descend dans l'échelle des densités apparentes. Les autres échantillons possèdent, pour la plupart, des densités comprises entre 0,5 et 0,7, c'est-à-dire supérieures à celles de la majeure partie des bois indigènes; ils ont une dureté qui paraît décroître assez régulièrement en fonction de leur densité respective.

II. — HUMIDITÉ

Cette détermination a été effectuée par l'emploi du vide en présence d'anhydride phosphorique ou d'acide sulfurique.

Les bois sont débités à la scie, perpendiculairement aux fibres, en planchettes de 3 à 4 millimètres d'épaisseur; ces lames sont ensuite fendues dans l'autre sens, afin d'obtenir des échantillons homogènes sur lesquels s'effectuèrent toutes les analyses ultérieures. Ceux-ci sont aussitôt enfermés dans des flacons à large ouverture, bouchés à l'émeri, et graissés.

Deux à trois grammes de bois ainsi préparé sont pesés dans des cristallisoirs tarés, à couvercle rodé. Ils sont ensuite placés dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique; le vide est alors fait dans un récipient, à l'aide d'une pompe à huile à double effet de Gaiffe.

Tous les trois ou quatre jours, on laisse pénétrer de l'air sec sous la cloche; les cristallisoirs sont couverts et pesés. Ils sont maintenus dans le vide jusqu'à poids constant.

On trouvera ci-dessous, en regard de chaque bois, la prise d'essai, la perte au vide et le pourcentage d'humidité.

Bois étudiés	Prise d'essai	Perte de poids	Humidité %
Dina	2.3072	0.2480	10.75
Azobé	3.6500	0.3199	8.76
Angélique.....	2.8798	0.2591	9.00
Teck Togo III ...	4.8762	0.4248	8.70
Teck du Laos ...	4.8456	0.4041	8.33
Manil	3.8707	0.3467	8.95
Makoré.....	2.5586	0.2474	9.66
Iroko	2.7693	0.2856	10.32
Evino	2.2460	0.2295	10.20
Dabéma	3.4163	0.3123	9.14
Acajou	3.5099	0.2772	7.90
Avodiré.....	4.6291	0.4152	8.97

L'examen de ce tableau met en évidence que tous ces échantillons de bois ont une teneur en eau assez voisine, et comprise entre 8 et 10 % dans la plupart des cas.

III. — CENDRES

L'incinération des bois a été effectuée au moyen du bec Bunsen, dans des creusets de porcelaine vernissés intérieurement et extérieurement.

Quelques grammes de bois en copeaux ou en menus fragments (5 à 10 gr.) sont placés dans un creuset préalablement calciné et taré, qui est ensuite porté sur un bec Bunsen. Le bois, chauffé doucement, émet dans l'atmosphère des fumées, et il est nécessaire d'éviter un échauffement trop rapide, de peur d'enflammer les gaz chauds émanant du bois. La combustion vive entraînerait, en effet, dans la flamme, les cendres légères soulevées par le courant gazeux.

Lorsque le bois calciné ne produit plus de fumée, la température est augmentée très progressivement jusque vers 600°; le charbon formé se consume alors lui-même très lentement, et les cendres se rassemblent au fond du creuset. L'incinération est poursuivie jusqu'à ce qu'elles soient entièrement blanches, et que le poids trouvé, après deux pesées successives, soit constant. Lorsque l'échantillon est en copeaux très volumineux, il est parfois nécessaire d'introduire la prise d'essai par fractions, et de répéter à chaque fois la calcination dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus.

Nous insistons à dessein sur le détail du mode opératoire, en raison du fait qu'il y a lieu, d'une part, d'éviter toute perte de cendres par entraînement par les gaz se formant au début de l'incinération, et, d'autre part, de réduire au minimum la dissociation du carbonate de calcium contenu dans le résidu minéral. En outre, en ayant soin de ne pas dépasser 600°, il n'y a pas à craindre la fusion des carbonates alcalins et l'at-

taque consécutive de la couverte du creuset de porcelaine. Enfin, pour transformer en carbonate la petite quantité d'oxydes alcalino-terreux qui aurait pu se former au cours de la calcination, les cendres sont mouillées avec une solution saturée récente de sesquicarbonate d'ammonium pur. Après évaporation de l'eau au bain-marie, on entraîne la volatilisation complète de l'excès de sel ammoniacal par chauffage à la température de 200-250°, et on pèse à poids constant.

Les cendres obtenues dans l'opération précédente sont alors attaquées par l'acide sulfurique étendu. Pour cela, on verse dans le creuset quelques gouttes d'eau, et, lentement, de l'acide sulfurique au dixième, jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On porte ensuite au bain-marie, pour éliminer la plus grande partie de l'eau, on volatilise lentement l'acide sulfurique en excès, en intercalant entre la flamme du bec Bunsen et le creuset un carton d'amiante assez épais, puis on termine la calcination à feu nu au rouge vif.

Le traitement à l'acide est répété une seconde fois, et l'on pèse à poids constant. En opérant ainsi qu'il vient d'être dit, on évite toute perte par projection, et on obtient d'excellents résultats. Ces cendres, auxquelles nous donnons le nom de cendres sulfuriques, renseignent rapidement sur l'ordre de grandeur de la teneur des cendres en carbonates alcalins et alcalino-terreux.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs trouvées pour les cendres et pour les cendres sulfuriques de 100 gr. des différents bois examinés, considérés à l'état sec, ainsi que le rapport des cendres sulfuriques aux cendres simples:

Bois étudiés	Cendres %.	Cendres	Cendres sulfuriques
		sulfuriques %.	Cendres
Dina	2.01	2.20	1.09
Azobé.....	0.52	0.67	1.27
Angélique.....	0.35	0.44	1.25
Teck Togo III ...	0.92	1.22	1.32
Teck du Laos....	1.75	2.26	1.29
Manil.....	1.08	1.42	1.31
Makoré	0.94	1.17	1.24
Iroko.....	1.83	2.38	1.30
Evino.....	1.17	1.53	1.30
Dabéma.....	0.19	0.25	1.31
Acajou.....	1.38	1.87	1.35
Avodiré.....	0.43	0.53	1.23

L'examen de ces chiffres montre que les espèces étudiées ne renferment qu'une petite proportion de résidu minéral, analogue à celle que l'on trouve dans les bois durs indigènes, et particulièrement le bois de chêne. Le rapport des cendres sulfuriques aux cendres simples indique, en outre, que les cendres du Dina ne contiennent que de faibles quantités de carbonate, et sont constituées essentiellement par de la silice.

IV. — EXTRAITS AQUEUX

L'épuisement des bois par l'eau, ainsi d'ailleurs que celui par l'acétone, a été effectué afin de les préparer en vue de l'extraction des pentosanes, des celluloses et des lignines. Les pourcentages d'extraits aqueux, trouvés lors de ces opérations, n'ont rien d'absolu. A condition cependant de conduire tous ces traitements exactement de la même manière, on obtient des résultats comparables entre eux et d'un grand intérêt, en raison du fait qu'ils peuvent fournir d'utiles indications sur la teneur en tannins, gommes et sels solubles.

Toutes ces lixiviations ont été faites de la manière suivante :

Cent grammes de bois environ, provenant d'un échantillon moyen préparé comme il est dit plus haut (p. 20), sont broyés plusieurs fois au moulin, et tamisés sans refus sur des toiles métalliques dont le nombre de mailles au pouce linéaire varie de trente à cinquante, selon les cas, les échantillons les plus durs étant passés aux tamis les plus fins, pour faciliter la pénétration des liquides.

La prise d'essai est imbibée d'eau dans une capsule de porcelaine et abandonnée une nuit à l'air ; elle est alors introduite dans une allonge ayant un robinet à sa partie inférieure, convenablement tassée, puis recouverte d'un tampon de coton hydrophile, lui-même surmonté d'un disque de papier filtre.

L'épuisement est effectué avec de l'eau distillée, à la vitesse moyenne d'écoulement de cinq gouttes par minute. Lorsque le liquide sort parfaitement incolore, on laisse égoutter vingt-quatre heures, et le bois épuisé est séché à l'étuve, d'abord à 60°, puis quelques heures à 100°.

Ces opérations ont exigé des temps très variables et des quantités d'eau parfois importantes : cinq jours et trois litres d'eau dans la majeure partie des cas, quinze jours et huit à neuf litres pour d'autres (Makoré). L'épuisement du Dina, par lixiviation, n'a pu être terminé même après quatre semaines, et a été interrompu alors que le liquide s'écoulant de l'allonge était encore très légèrement coloré.

Les jus ainsi obtenus sont distillés sous pression réduite jusqu'à concentration sirupeuse, puis transvasés dans une capsule ; les eaux de lavage de l'appareil à distiller y sont ajoutées, et le tout est finalement évaporé, puis desséché dans le vide sous une cloche contenant de l'acide sulfurique.

Les extraits préparés par cette méthode ont été pesés après dessiccation jusqu'à poids constant.

La distillation a été employée de préférence à l'évaporation, afin de limiter l'action de l'air à chaud sur des substances éminemment oxydables. Dans un cas cependant, celui du Makoré, il a fallu recourir à une simple évaporation au bain-marie, car les jus de traitement de ce bois moussent abondamment et, malgré la grande taille du ballon employé, il est impossible d'éviter l'entraînement d'une petite quantité de liquide à distiller dans le réfrigérant. Ce phénomène trouvera plus tard son explication dans l'étude de l'extrait de ce bois.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les essences étudiées par ordre de densité décroissante, les numéros des tamis indiquant la finesse des poudres soumises à l'épuisement, et les teneurs en extraits aqueux séchés dans le vide, rapportées à 100 gr. de bois sec :

Bois étudiés	Tamés employés	Extraits aqueux %.
Dina	50	4.75
Azobé	50	1.10
Angélique	40	1.12
Teck Togo III.....	30	6.09
Teck du Laos.....	30	3.45
Manil.....	30	1.55
Makoré	50	6.09
Iroko.....	40	3.90
Evino	30	2.22
Dabéma..	30	5.00
Acajou	30	3.90
Avodiré.....	30	0.95

Ces produits sont des masses à reflets argentés et brillants, dont la couleur varie du marron au brun rougeâtre plus ou moins foncé, selon la teinte du bois initial.

Exception faite pour le Dina, qui a fourni un produit insipide, les extraits aqueux ont une saveur, soit douceâtre rappelant plus ou moins celle du réglisse (Angélique, Teck du Togo, Manil, Iroko, Evino, Acajou, Avodiré), soit plus ou moins amère (Teck du Laos et Dabéma), soit âcre (Makoré), soit acide (Azobé). L'extrait d'Azobé présente, en outre, une réaction nettement acide au papier de tournesol, due à la présence d'un acide organique.

Ces substances sont peu odorantes, et sans action sensible sur les muqueuses nasales. Seul le Makoré, dont les poussières irritent très facilement les voies respiratoires, a donné un extrait possédant à un haut degré les propriétés sternutatoires et lacrymogènes du bois initial qui, après lixiviation, est devenu complètement inoffensif. Cette observation, jointe à celle du pouvoir émulsionnant des solutions aqueuses, permet de penser que le Makoré contient une saponine. Cette

supposition paraît également être confirmée par ce fait que le bois réduit en poudre, traité par l'alcool méthylique à l'ébullition, perd toute nocivité, alors que la solution méthylique conduit après évaporation à une matière fortement sternutatoire.

Certains de ces extraits sont hygroscopiques; tel est le cas, en particulier, de ceux fournis par l'Azobé, le Teck du Togo, l'Avodiré et le Dabéma.

Examinés au microscope, ces produits montrent des fragments à cassure conchoïdale très homogène, donnant avec l'eau des liquides gluants et visqueux, fortement colorés, dans lesquels s'agitent de petits débris insolubles de teinte orangée. Deux d'entre eux cependant, ceux de Dina et de l'Angélique, semblent ne se dissoudre que très faiblement dans l'eau, en formant une liqueur peu colorée.

L'extrait de l'Angélique renferme une grande quantité de petits prismes d'oxalate de calcium. Dans celui de l'Evino, à côté de cristaux d'oxalate de calcium peu nombreux, on remarque une multitude de petites aiguilles allongées de sulfate de calcium.

V. — EXTRAITS ACÉTONIQUES

Les bois ayant subi le traitement décrit ci-dessus ont été desséchés, puis traités par l'acétone, selon la technique suivante :

La poudre est placée dans un soxhlet relié par sa partie inférieure à un ballon de 500 cm³ ; elle est tout d'abord épuisée à froid, pendant quelques heures, en y introduisant peu à peu l'acétone, puis à chaud, après avoir muni l'appareil d'un réfrigérant fonctionnant à reflux. L'épuisement se poursuit à la température d'ébullition de l'acétone, et s'effectue avec un volume relativement faible de dissolvant, tout en étant considérablement accéléré. En opérant ainsi, l'extraction n'exige jamais plus de 10 heures, alors que, dans les essais réalisés à froid, une durée de quatre ou cinq jours est nécessaire. Cependant, ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, et c'est un point sur lequel nous insistons à dessein, il y a lieu de commencer l'opération par l'épuisement rapide avec l'acétone, à la température ordinaire, afin d'éviter une coagulation ou un gonflement de la matière traitée, sous l'influence de la chaleur.

Les liqueurs acétoniques ainsi obtenues sont distillées pour récupérer la majeure partie du dissolvant, puis concentrées jusqu'à siccité dans le vide sulfurique. Le résidu sec y est maintenu jusqu'à poids constant.

Les poudres de bois restant comme résidu après ce traitement sont exposées à l'air, afin d'obtenir l'évaporation du dissolvant qui les imprègne, puis desséchées dans le vide sulfurique, et pesées. Elles sont alors prêtes pour la préparation des celluloses et des lignines.

Nous indiquons ci-dessous les teneurs en extraits acétoniques trouvées pour les différents bois analysés, rapportées à 100 gr. de produit sec :

Bois étudiés	Extrait acétonique %.
Dina	4.25
Azobé	1.15
Angélique.....	0.74
Teck Togo III	5.75
Teck du Laos.....	5.19
Manil.....	4.45
Makoré ..	0.88
Iroko.....	4.46
Evino .	0.75
Dabéma	4.35
Acajou	4.00
Avodiré.....	6.15

Ces produits, sauf ceux fournis par les Tecks, sont des masses solides d'un brun foncé, parfois noires en surface, sans saveur marquée. En dehors de la couche superficielle partiellement oxydée, ils sont remarquablement homogènes, et ont une cassure conchoïdale et un aspect de résine non altérée. Ceux provenant de l'Evino et de l'Avodiré se présentent sous forme de paillettes brillantes ressemblant à celles de gomme laque. Les extraits acétoniques des Tecks du Togo et du Laos ont, au contraire, l'aspect d'une oléo-résine, et possèdent une odeur aromatique.

Ces extraits acétoniques se liquéfient à la température de l'eau bouillante; leurs caractères de solubilité sont rassemblés ci-dessous :

Extraits acétoniques	SOLUBILITÉ DANS :				
	Acétone	Eau	Alcool à 95°	Ether	Benzène
Dina.....	Soluble	Insoluble	Partiellement soluble	Insoluble	Insoluble
Azobé.....	id.	Partiellement soluble	Soluble	Partiellement soluble	id.
Angélique ...	id.	id.	Partiellement insoluble	Insoluble	id.
Teck Togo III	id.	Insoluble	id.	Partiellement soluble	Partiellement soluble
Teck du Laos	id.	id.	id.	Légèrement soluble	A peine soluble
Manil	id.	A peine soluble	Soluble	Partiellement soluble	Insoluble
Iroko	id.	Insoluble	id.	Faiblement soluble	id.
Evino.....	id.	id.	id.	Insoluble	Soluble
Dabéma	id.	id.	Partiellement soluble	Légèrement soluble	A peine soluble
Acajou.....	id.	Partiellement soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Avodiré	id.	Légèrement soluble	Partiellement soluble	Partiellement soluble	Partiellement soluble

Ces constatations mettent en évidence la supériorité marquée de l'acétone sur les autres liquides organiques généralement utilisés, comme dissolvants des cires, des graisses et des résines contenues dans les végétaux, par la plupart des auteurs ayant donné une méthode d'analyse élémentaire des bois, et, en particulier, par SCHWALBE et BECKER (23), par DORE (24), et par MAHOOD et CABLE (25).

(23) SCHWALBE et BECKER. — Zeits. Angew. Chem. t. XXXII, p. 229; 1919.

(24) DORE, J. Ind. Eng. Chem., t. XII, p. 984; 1929.

(25) MAHOOD et CABLE, J. Ind. Eng. Chem., t. XIV, p. 933; 1922.

VI. — DOSAGE ET ANALYSE DES POLYOSIDES OU HYDRATES DE CARBONE

Le squelette des végétaux est constitué essentiellement, d'une part, par des hydrates de carbone appartenant aux groupes des pentosanes et des hexosanes, et, d'autre part, par des substances de composition mal définie, associées ou combinées aux composés précédents, mais de nature nettement différenciée, et connues tout d'abord sous les noms de vasculose, de lignol, et maintenant, le plus souvent, sous la désignation de lignone ou lignine.

Les hydrates de carbone, formant la majeure partie des bois du groupe des Angiospermes, sont de deux sortes :

1^o Les pentosanes, qui répondent à la formule brute $(C^5H^8O^4)^n$. A ce groupe appartiennent :

a) Les arabanes (constituants importants de la gomme arabique et des matières pectiques qui, à cet état, sont solubles dans l'eau), généralement peu abondants dans les bois, fournissant par hydrolyse modérée de l'arabinose ;

b) Les xylanes, ou gommes de bois, polysaccharides insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis dilués et précipitables de ces solutions par addition d'un excès d'alcool à 95°, donnant par hydrolyse ménagée, au moyen des acides dilués, du xylose ou sucre de bois, et, par distillation en présence d'acide chlorhydrique concentré, du furfurol.

2^o Les celluloses, qui sont des hexosanes de formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$. A ces polysaccharides appartiennent les substances désignées par différents auteurs (GROSS et BEVAN, FREMY, SCHULZE, KARRER, etc...), sous les noms d' α - β - γ -cellu-

loses, de méta- ou para-celluloses, d'hydro- ou oxy-celluloses, s'appliquant à des produits de degré de condensation plus ou moins grand, en relation d'ailleurs avec l'âge des tissus d'où ils proviennent. Ces diverses variétés sont caractérisées par ce fait qu'elles sont solubles ou non dans des réactifs appropriés (lessives de soude plus ou moins concentrées, liqueur cuproammoniacale de Schweitzer, etc...). Ces celluloses sont insolubles dans l'eau et plus ou moins attaquables par les solutions d'alcalis ; elles donnent par hydrolyse essentiellement du d-glucose (26).

A. — Dosage des pentosanes.

Les gommes de bois, découvertes par POUMAREDE et FIGUIER (27) sont insolubles dans l'eau ; elles sont constituées en grande partie par des pentosanes, et plus spécialement par des xylanes, ainsi que l'ont établi avec certitude les travaux importants de G. BERTRAND (28). Parmi les procédés utilisés pour isoler ces substances, nous citerons celui préconisé par THOMSEN (29) et employé par de nombreux chercheurs, en particulier par KOCK (30), par TOLLENS (31), par JOHNSON (32), par G. BERTRAND (28), et nous décrirons le mode opératoire donné par BROWN en 1904 (33). Dans un long

(26) CROSS et BEVAN, « La cellulose », p. 122-147 ; édition française, 1900. — « La cellulose », p. 66-95 ; édition française, 1914-1917. — CROSS et DORÉE, « La cellulose », (1910-1921), p. 103-140 ; édition anglaise, 1922. — HÄGGLUND, « Holzchemie », p. 27-84 ; Leipzig, 1928.

(27) POUMAREDE et FIGUIER, C. R., t. XXIII, p. 918 ; 1846. — C. R., t. XXV, p. 17 ; 1847.

(28) G. BERTRAND, « Le xylose ou sucre de bois », Thèse, Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris ; 1894.

(29) THOMSEN, J. prakt. chem., t. XXIX, p. 146, 1879.

(30) KOCH, Pharm. Zeits. f. Russland, t. XXV, p. 619-770, 1886.

(31) TOLLENS et WHEELER, Ber., t. XXII, p. 1046 ; 1889. — TOLLENS et ALLEN, Ber., t. XXIII, p. 137 ; 1890.

(32) JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., t. XVIII, p. 215 ; 1896.

(33) BROWN, J. Am. Chem. Soc., t. XXVI, 1221 ; 1904.

mémoire consacré à l'analyse immédiate de la canne à sucre, cet auteur indique une technique permettant d'évaluer la teneur du végétal envisagé, non seulement en pentosanes, mais encore en celluloses et en lignines. Le détail exact de l'ensemble de la méthode analytique est mentionné ci-dessous :

« Deux cents grammes de fibre sont mélangés avec trois
« litres de solution de soude à 5 %, et maintenus pendant
« huit heures au bain-marie. Après refroidissement, la solu-
« tion sodique est filtrée au büchner, et le résidu essoré est
« lavé à l'eau, d'abord à froid, puis à chaud, jusqu'à dispa-
« rition de toute alcalinité, et ensuite à l'alcool. La matière
« insoluble est alors desséchée : on obtient ainsi une cellu-
« lose impure, de couleur légèrement paille, représentant
« 40 % du poids de la canne à sucre initiale.

« La liqueur alcaline résultant de cette opération contient
« les hydrates de carbone (pentosanes) et la lignine, qu'il
« faut séparer. Pour cela, on concentre la solution au tiers
« de son volume primitif, et on l'additionne d'une quantité
« double d'alcool à 95°. Il se forme un précipité jaune. On
« laisse déposer, puis on passe le tout au büchner sur papier
« parcheminé. Le magma recueilli est lavé à l'alcool jusqu'à
« obtention d'un filtrat incolore, puis trituré au mortier de
« porcelaine avec un excès d'alcool chlorhydrique, pour libé-
« rer les pentosanes de leurs combinaisons alcalines. Le
« résidu est essoré, traité d'abord à l'alcool à 80°, pour éli-
« miner l'excès d'acide chlorhydrique, et finalement à l'éther.
« Les pentosanes desséchés dans un exsiccateur à acide
« sulfurique, puis broyés au mortier, apparaissent sous l'as-
« pect d'une poudre légère, presque blanche, représentant
« 25 % du poids de la prise d'essai.

« La liqueur hydroalcoolique alcaline restant après sépa-
« ration des pentosanes, et renfermant encore la lignine, est
« évaporée pour la priver d'alcool, et acidifiée par addi-
« tion d'acide sulfurique dilué. Une substance brune se
« précipite, et se rassemble à l'ébullition en une masse gom-
« meuse. Elle est détachée des parois du récipient et lavée
« à l'eau froide, pour éliminer l'acide qui la souille. La des-
« siccation est effectuée d'abord dans un exsiccateur à acide
« sulfurique, puis terminée à l'étuve à 90°. Le produit obtenu
« correspond à 10,78 % de la fibre de canne traitée. »

A côté des procédés d'extraction directe des pentosanes, il a été donné des méthodes de détermination indirecte, basées sur ce fait que ces hydrates de carbone distillés, dans des conditions convenables, avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,06, fournissent du furfurol avec un rendement constant. Le dosage de cet aldéhyde, effectué pondéralement, soit à l'état d'hydrazone (34), soit par la méthode à la phoroglucine chlorhydrique (35), permet de déduire la teneur en pentosanes de l'échantillon examiné. Il y a lieu de faire remarquer que cette technique, appliquée directement aux bois, comporte des causes d'erreur par excès assez élevées, car les oxycelluloses, les lignines et les celluloses pures elles-mêmes donnent naissance, dans ces conditions, à des proportions notables de furfurol.

Nous n'avons pas retenu ces dernières méthodes, notre but étant d'obtenir une technique de dosage suffisamment pré-

(34) FLINT et TOLLENS. Ber., t. XXV, p. 2912; 1892. — KRUGER, Inaug. Dissert., Göttingen; 1895.

(35) DE CHALMOT, Am. Chem. Journ., t. XV, p. 21; 1893. — et t. XVI, p. 218; 1894. — TOLLENS et GLAUBITZ, J. für Landwirthschaft, t. XLV, p. 97; 1897. — KROBER, J. für Landwirthschaft, t. XLVIII, p. 357; 1901. — TOLLENS et KROBER, Z. angew. chem. t. XV, p. 477; 1902. — ROSE et LISSE, J. Ind. Eng. Chem., t. IX, p. 284; 1917. — DORE, J. Ind. Eng. Chem., t. XII, p. 984; 1920.

cise des pentosanes bruts, en même temps qu'un procédé d'extraction de ces substances.

Essais préliminaires. — Dans une première série d'expériences, nous avons cherché à nous rendre compte si le mode opératoire de BROWN était susceptible de s'appliquer dans le cas des bois coloniaux, dont la dureté et le degré de lignification pouvaient entraîner quelques modifications, en particulier dans la durée des traitements nécessaires à la dissolution des pentosanes par la solution de soude à 5 %. A cet effet, nous l'avons essayé en vue de la séparation de ces principes dans le cas du bois le plus dur, le Dina, en adoptant, en ce qui concerne la libération des pentosanes de leurs combinaisons alcalines, la technique préconisée par G. BERTRAND(28), et utilisée également par IRVINE et HIRST(36), LINK (37) et HAMPTON, HAWORTH and LANGLEY HIRST (38).

Dans le procédé BROWN, il est indiqué d'utiliser, dans ce but, l'alcool chlorhydrique, qui a l'inconvénient de fournir un produit final retenant une quantité notable de chlorure de sodium, fait en relation avec la faible solubilité de ce sel dans les liquides riches en alcool et dans l'alcool éthylique lui-même. Aussi, il a été reconnu qu'il y avait lieu de substituer à l'acide chlorhydrique l'acide acétique qui fournit, en s'unissant à la soude, de l'acétate de sodium, sel soluble dans l'alcool.

Nous avons donc effectué, sur une même prise d'essai de fibre de Dina, le dosage des pentosanes extraits après une série de trois traitements successifs de 8 h., à l'ébullition,

(36) IRVINE et HIRST. — J. Chem. Soc. London, t. CXXV, p. 15; 1924.

(37) LINK, J. Amer. Chem. Soc., t. LI, p. 2506; 1929. — et t. LII, p. 2091; 1930.

(38) HAMPTON, HAWORTH and LANGLEY HIRST, J. Chem. Soc. London, t. CXXXII, p. 1739; 1929.

avec la soude à 5 %. Les résultats obtenus ont été respectivement les suivants :

1 ^{er} traitement de 8 heures...	21.80 % de pentosanes
2 ^e — — — — —	0.49 % —
3 ^e — — — — —	0.29 % —

Cette détermination montre que l'extraction des pentosanes peut être considérée comme pratiquement terminée après un traitement de 8 h., dans le cas du bois de Dina qui est une espèce particulièrement dure.

Ce fait étant établi, le procédé utilisé dans tous les cas pour le dosage des hydrates de carbone du type des pentosanes a été le suivant :

Mode opératoire adopté. — Vingt grammes de fibre de bois desséché provenant des épuisements à l'eau, puis à l'acétone, effectués dans les conditions décrites antérieurement, sont placés avec 300 cm³ d'une solution de soude pure à 5 % dans un ballon de Pyrex muni d'un réfrigérant à reflux. Le tout est porté au bain-marie bouillant et maintenu pendant 8 h. On abandonne alors au refroidissement, et on laisse déposer à l'abri de l'air, de façon à éviter toute carbonatation. La liqueur alcaline surnageante est colorée en jaune-brun; elle est passée sur un filtre de Gooch taré, après avoir été garni d'un disque de toile très fine. Le produit restant dans le ballon est lavé par décantation à l'eau distillée froide, puis à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux-mères soient neutres et incolores; ce résidu, d'une couleur plus ou moins brune selon la teinte du bois initial, est jeté sur filtre, essoré, séché, pesé. On obtient ainsi un résidu pulvérulent, constitué essentiellement par de la cellulose et de la lignine. La solution alcaline, filtrée, et les eaux de lavage de la poudre

résiduaire renfermant la totalité des pentosanes, sont réunies dans un ballon; le tout est distillé sous pression réduite jusqu'à un volume voisin de 100 cm³. La liqueur sodique ainsi concentrée est versée dans une fiole d'Erlenmeyer et additionnée de deux fois son volume d'alcool à 95°. Le récipient est parfaitement bouché, et le tout est abandonné à lui-même. Il se produit un précipité floconneux légèrement coloré en brun, qui se dépose lentement et se prend en une masse gommeuse adhérant aux parois du vase. Après quarante-huit heures, la liqueur surnageante est filtrée sur gooch taré. La matière gommeuse précipitée, qui est constituée par la combinaison sodique des pentosanes, est lavée à plusieurs reprises par décantation avec de l'alcool à 80° jusqu'à ce que ce dernier s'écoule incolore et présente une réaction neutre au tournesol. Elle est alors triturée au mortier et maintenue en contact, pendant deux heures, avec 20 cm³ d'un mélange à parties égales d'alcool à 95° et d'acide acétique, afin de passer en milieu nettement acide. Les pentosanes sont libérés, et le résidu insoluble prend l'aspect d'une poudre granuleuse jaune plus ou moins brunâtre, qui est lavée à l'alcool à 95°, à plusieurs reprises, par décantation et centrifugation. Afin de déplacer complètement les pentosanes de leur combinaison sodique, et obtenir finalement des produits exempts de cendres alcalines, il est nécessaire de soumettre le résidu de cette première opération à deux traitements successifs absolument identiques. Finalement, les pentosanes entièrement libérés sont lavés à l'alcool à 95°, ainsi qu'il est dit plus haut, jusqu'à ce que le dissolvant présente une réaction neutre au tournesol et n'abandonne plus de résidu blanc d'acétate de sodium par évaporation. On jette alors le produit sur gooch taré, on essore, on dessèche dans le vide sulfurique ou phos-

phorique, et on pèse chaque jour le creuset jusqu'à ce que l'on obtienne un poids constant. On calcule la quantité de pentosanes renfermée dans la prise d'essai, et on exprime le résultat par rapport à 100 gr. de bois sec.

Résultats analytiques. — Les teneurs centésimales en pentosanes des bois coloniaux ainsi traités sont indiquées ci-dessous :

Bois étudiés	Densité apparente	Teneur en pentosanes pour 100 gr. de bois sec	
		I	II
Dina.....	1.148	21.80 %	
Azobé.....	1.040	15.45 %	14.95 %
Angélique.....	0.875	14.90 %	
Teck Togo III...	0.735	5.20 %	
Teck du Laos ...	0.633	7.35 %	
Manil.....	0.622	9.00 %	
Makoré.....	0.615	7.25 %	7.95 %
Iroko.....	0.572	10.50 %	9.80 %
Evino.....	0.567	4.00 %	4.15 %
Dabéma.....	0.542	12.00 %	
Acajou	0.523	17.85 %	
Avodiré	0.471	2.75 %	

Il résulte de l'examen de ce tableau que la teneur en pentosanes apparaît comme un élément important de différenciation chimique des bois. D'autre part, aucune relation ne ressort entre la teneur en pentosanes et la densité. C'est ainsi que le Dina contient 21,8 % de pentosanes avec une densité de 1,148, et que l'Acajou, par exemple, pour une densité de 0,523 en renferme 17,85 %.

Propriétés. — Les pentosanes bruts ainsi isolés sont des produits pulvérulents amorphes, inodores et insipides, de couleur jaune plus ou moins brunâtre, à peine solubles dans l'eau à froid, mais s'y dissolvant facilement à chaud, en fournissant un liquide limpide coloré en jaune teinté de brun.

Cette solution présente une réaction faiblement acide au tournesol, et précipite par l'acétate basique de plomb.

Par calcination, ils laissent 3 à 4 % de cendres; celles-ci ont une réaction neutre, et sont constituées presque uniquement par de la silice.

Ces composés, traités à l'ébullition à reflux avec de l'acide sulfurique à 3 %, fournissent une liqueur qui, neutralisée et déféquée, réduit nettement la liqueur de Fehling. D'autre part, quelques gouttes de cette même solution, chauffées doucement avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré en présence d'une trace d'orcine, communiquent au liquide une coloration bleu-violet, caractéristique de la présence du furfurol, et par là même de celle des pentosanes dans la solution d'hydrolyse.

L'acide chlorhydrique fumant ($D = 1,21$), dans la proportion de 1 gr. pour 100 gr. d'acide, dissout les pentosanes en donnant un liquide jaune brunâtre limpide, au sein duquel ces hydrates de carbone subissent, en fonction du temps, une hydrolyse, puis une décomposition de plus en plus accentuée, ainsi que l'établissent les observations ci-dessous, concernant la présence du furfurol dans la liqueur, en même temps que l'action de celui-ci sur la solution cuproalcaline.

Après :	Aspect du liquide	Réduction de la liqueur de Fehling	Présence du furfurol
4 h. —	Limpide, léger noircissement.	—	Très nette
8 h. —	Limpide, noircissement plus accentué.	Coloration légèrement verte, sans précipitation de OCu^2	id.
16 h. —	id.		id.
24 h. —	Apparition d'un léger dépôt noir.		id.
32 h. —	Dépôt noir net.		id.
48. —	Dépôt noir plus abondant.		id.

Ces constatations présentent une certaine importance, car elles établissent que les pentosanes, maintenus en solution dans l'acide chlorhydrique fumant, ne commencent à abandonner un dépôt de substances carbonisées insolubles dans l'eau qu'après une durée de 24 heures, fait dont l'intérêt sera mis en évidence ultérieurement lors du dosage des lignines. En outre, elles montrent que les substances examinées conduisent rapidement, sous l'action du même réactif, à une liqueur chlorhydrique riche en furfurol, mais ne réduisant pas la liqueur de Fehling, observation permettant de conclure, d'une part, à une transformation rapide, à froid dans ce milieu, du xylose en furfurol, et, d'autre part, à l'absence d'hexoses dans leurs produits d'hydrolyse, et par là même à celle d'hexosanes (hydrocellulose, hémicellulose) dans les pentosanes ainsi isolés.

Enfin, ces produits, après avoir été soumis à l'action du chlore, sont facilement solubles dans les solutions alcalines chaudes de sulfite de sodium, propriété qui les différencie des celluloses et qui est utilisée, ainsi que nous le verrons, pour la purification de ces dernières.

B. — Dosage et analyse des celluloses.

Les procédés utilisés pour la préparation ou le dosage des celluloses peuvent être divisés en deux groupes essentiels :

1° Celui où la cellulose, dissoute à la faveur d'un réactif approprié (solution concentrée de chlorure de zinc, liqueur cuproammoniacale de Schweizer), est ainsi séparée des autres substances, puis isolée ultérieurement par précipitation de sa solution.

La technique de FREMY (39), la plus connue de cette catégorie, repose sur l'emploi du réactif de Schweitzer comme moyen de doser et de classer les celluloses (cellulose, paracellulose, métacellulose), les principes ligneux ou vasculose restant finalement comme insoluble. Elle est, à l'heure actuelle, presque complètement abandonnée, car elle possède le grave inconvénient d'apporter un changement profond dans la molécule de la cellulose extraite. En outre, la classification de FREMY, fortement attaquée, ne paraît pas devoir être retenue en raison des critiques nombreuses qui en ont été faites par des spécialistes autorisés, tels que CROSS et BEVAN, HUGO MÜLLER, etc...

2° Celui permettant d'isoler la cellulose à l'état de pureté, dans un état aussi voisin que possible de celui qu'elle présentait initialement, en ayant recours à une élimination des constituants ligneux au moyen de traitements hydrolysants convenables, utilise :

- a) l'action des acides ;
- b) l'action des hydrates ou des sulfites alcalins ;
- c) l'action des halogènes associée à celle des alcalis ou des sulfites alcalins.

C'est à ce groupe qu'appartiennent tous les procédés utilisés habituellement. La plupart d'entre eux sont décrits ou cités dans les différents ouvrages de CROSS et BEVAN consacrés aux « Recherches sur la cellulose » (40).

Nous rappellerons brièvement les plus connus, en suivant la subdivision en trois catégories donnée ci-dessus :

(39) FREMY, C. R., t. XLVIII, p. 862 ; 1859.

(40) CROSS et BEVAN, « Recherches sur la cellulose » (1895-1900), traduction française (Béranger, édit.). — « La cellulose », traduction française, 1900 d'après l'édition anglaise de 1895 ; Masson, édit. — CROSS et DORÉE : « Recherches sur la cellulose » (1910-1921) ; Longmans, Green and Co, London.

a) *Procédés utilisant les acides.* — La technique de SCHULZE (41) emploie, comme moyen de purification de la fibre brute, l'action prolongée à froid (10 à 15 jours) de l'acide azotique, de densité 1,160, renfermant 0,5 à 0,8 % de chlorate de potassium du poids de la fibre. Elle a été fort employée, mais elle conduit à une oxydation, et, par suite, à une dissolution partielle de certaines variétés de celluloses. Les modifications apportées par HOFFMEISTER (substitution de l'acide chlorhydrique à l'acide azotique (42), par LIFSCHÜTZ (emploi d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique (43), par ZEISEL et STRITAR (utilisation d'acide azotique et de permanganate) (44), laissent subsister les mêmes inconvénients.

b) *Procédés utilisant les hydrates alcalins ou les sulfites alcalins et alcalino-terreux.* — La dissolution des principes ligneux est obtenue, ou bien par usage de solutions d'alcalis à chaud (45), ou bien par action des hydrates alcalins sous pression en présence, soit d'eau (46), soit de glycérine (47), soit du mélange de ces deux dissolvants (48), ou bien au moyen des solutions de sulfite de sodium ou de bisulfites alcalins et alcalino-terreux (49). Ces traitements déterminent une attaque assez marquée des celluloses, ainsi que l'ont montré TAUSS (50) et SURINGAR et TOLLENS (51).

(41) SCHULZE, Chem. Centralbl., p. 321; 1887.

(42) HOFFMEISTER, Landzw. Jahr., t. XVII, p. 239; 1888.

(43) LIFSCHÜTZ, Ber., t. XXIV, p. 1185; 1891.

(44) ZEISEL et STRITAR, Ber., t. XXXV, p. 1252; 1902.

(45) BROWN, J. Am. Chem. Soc., t. XXVI, p. 1221; 1904.

(46) LANGE, Zeits. physiol. chem., t. XIV, p. 283; 1890.

(47) HÖNIG, Chem. Zeit., t. XIV, p. 868; 1890.

(48) GABRIEL, Zeits. physiol. chem., t. XVI, p. 370; 1892.

(49) CROSS et BEVAN, J. Chem. Soc. London, t. XXXVIII, p. 666; 1880. « La cellulose », p. 152; édit. franç. 1900.

(50) TAUSS, J. Soc. Chem. Ind., t. VIII, p. 913; 1889, et t. IX, p. 883; 1890.

(51) SURINGAR et TOLLENS, Zeits. angew. Chem., t. IX, p. 712; 1896.

c) *Procédés utilisant les halogènes.* — C'est à cette série que se rattachent les meilleures techniques de dosage de la cellulose, à savoir celle préconisée par HUGO MÜLLER (52), et plus particulièrement celle de CROSS et BEVAN (53).

HUGO MÜLLER emploie l'eau de brome à froid comme mode de purification de la fibre ; celle-ci, après bromuration, est lavée, puis soumise à un traitement au sein d'une solution bouillante de soude à 2,5 %. L'opération est renouvelée plusieurs fois, jusqu'à blanchiment complet de la cellulose.

Ce procédé conduit, dans le cas des bois de faible densité, à des résultats suffisamment exacts, entachés cependant d'une erreur par défaut due à une légère perte en cellulose par hydrolyse. Il a, en outre, l'inconvénient d'être d'une longue durée.

La technique de CROSS et BEVAN, que nous allons décrire en détail ci-dessous, apparaît, à la suite d'études critiques de RENKER (54) confirmées par SCHORGER (55), comme l'une des plus rapides et des plus sûres. C'est d'ailleurs ce mode opératoire, parfois avec quelques légères modifications (56, 57, 58), qui a été appliqué le plus fréquemment par un grand nombre d'auteurs pour la détermination pondérale de la cellulose dans les différentes fibres et dans les bois indigènes.

Le dosage de la cellulose, dont le principe a été indiqué par CROSS et BEVAN consiste à faire agir le chlore gazeux sur la fibre, préalablement soumise à l'ébullition avec une solu-

(52) HUGO MÜLLER, *Die Pflanzenfaser*, 1877.

(53) CROSS et BEVAN. *J. Chem. Soc. London*, t. XLI, p. 90; 1882. — « *La cellulose* », p. 148; édit. franç. 1900.

(54) RENKER, *Inaug. Diss. Berlin*; 1909. — *Über bestimmungsmethoden der cellulose*, 2^e édit., p. 86; 1910.

(55) SCHORGER, *J. Ind. Eng. Chem.*, t. IX, p. 556; 1917.

(56) SIEBER et WALTER, *Chem. Abstr.*, t. XX, p. 1202; 1914.

(57) JOHNSEN et HOVEY, *J. Soc. Chem. Ind.*, t. XXXVII, p. 132; 1918.

(58) HEUSER et SIEBER, *Zeits. angew. chem.*, t. XXVI, p. 801; 1913.

tion alcaline faible, puis à laver le résidu, constitué par de la cellulose blanchie, avec une solution diluée d'ammoniaque. Il comporte, en outre, une variante consistant dans un traitement, de quelques minutes à l'ébullition, du bois ayant subi l'action du gaz halogéné, par une solution de sulfite de sodium additionnée d'une petite quantité de soude caustique. Au cours de cette opération, la lignine souillant la cellulose passe à l'état de combinaisons chlorées solubles dans les solutions d'alcalis ou de sulfites alcalins, et la cellulose, sensiblement inattaquée par ces agents chimiques, est obtenue dans un grand état de pureté.

Le mode opératoire, tel qu'il est décrit, est le suivant :

- « On fait bouillir pendant une demi-heure, ou une heure,
- « 5 gr. de la fibre pesée avec une solution de soude à 1 %,
- « dont on maintient le volume constant par addition d'eau.
- « On jette le tout sur filtre, on lave et on essore le produit.
- « On le désagrége et on l'introduit dans un récipient en
- « verre dans lequel on fait passer lentement un courant de
- « chlore. Une réaction rapide se produit, et la fibre prend
- « une coloration jaune doré. Afin d'assurer la transformation
- « complète de la lignine, il est nécessaire de la faire séjour-
- « ner dans ce milieu pendant une demi-heure ou une heure.
- « Le produit chloré est traité une ou deux fois à l'eau,
- « pour éliminer l'acide chlorhydrique formé, puis placé dans
- « une solution à 2 % de sulfite de sodium. On porte le tout
- « à l'ébullition, on ajoute une petite quantité de soude caus-
- « tique (0,2 % du poids de la solution) et on maintient à
- « cette température pendant cinq minutes. La cellulose est
- « jetée sur filtre de toile et lavée à l'eau chaude.
- « On peut la blanchir par immersion dans une solution
- « faible d'hypochlorite (à 0,1 % de ClONa) pendant quelques

« minutes, suivie d'un traitement avec une liqueur à 0,1 %
« de permanganate de potassium. On décolore au moyen
« d'une solution de gaz sulfureux, on lave à l'eau sur filtre,
« on essore, on sèche et on pèse ».

C'est ce procédé que nous avons cherché à appliquer dans le cas des bois coloniaux, en même temps que nous essayions par ailleurs la méthode de BROWN. A côté du procédé type de CROSS et BEVAN, nous avons aussi employé, à titre comparatif, la modification de RENKER, qui préconise de faire réagir le chlore sur la fibre à la température de 0°, et de supprimer le traitement en solution alcaline.

Essais préliminaires

a) *Procédé BROWN*. — Ainsi que nous l'avons dit, le mode de dosage préconisé par BROWN, dans le cas de la canne à sucre, laisse la cellulose comme résidu de l'opération, consistant dans une digestion de la fibre (200 gr.) pendant 8 heures au bain-marie bouillant, au sein d'une liqueur de soude à 5 % (3 litres), les pentosanes et la lignine passant en solution.

Afin de nous rendre compte de la possibilité d'emploi, dans le cas des bois étudiés, de cette technique très simple, nous avons cherché à voir comment s'effectuait, en fonction du temps, l'attaque de la fibre d'un bois, choisi parmi les plus durs, au sein d'une solution de soude à 5 % à l'ébullition.

Pour cela, 100 gr. de sciure d'Angélique, épuisée à l'eau et à l'acétone, ont été soumis à des traitements successifs d'une durée de 8 heures avec 1.500 cm³ de liqueur alcaline bouillante. Après chaque attaque, le résidu lavé et séché a

été pesé. Huit opérations semblables ont été effectuées et ont conduit aux résultats suivants :

	Temps d'ébullition en heures	Poids du résidu	Perte de poids pour 100
N° 1.....	8	76 gr.	24 %
N° 2.....	16	68 gr.	32 %
N° 3.	24	60 gr.	40 %
N° 4	32	54 gr.	46 %
N° 5.....	40	51 gr.	49 %
N° 6.....	48	49 gr.	51 %
N° 7.....	52	46 gr.	54 %
N° 8.....	64	44 gr.	56 %

L'examen de ce tableau montre qu'après 24 heures d'ébullition, la quantité de matières solubilisées par la soude augmente encore nettement, mais qu'après 48 heures elle devient d'une extrême lenteur, sans que l'opération puisse être considérée comme terminée. D'autre part, le produit résiduel est coloré en jaune brun et renferme encore une proportion notable de substances non celluloses.

Cette expérience met nettement en évidence l'impossibilité de faire le dosage de la cellulose par ébullition même très prolongée de tels bois, au sein d'une solution de soude à 5 %.

b) Procédé CROSS et BEVAN. — Nous avons alors essayé la technique de CROSS et BEVAN en opérant sur 10 gr. de sciure des bois d'Angélique et d'Azobé épuisée à l'eau et à l'acétone, et en utilisant pour chacune des solutions employées les volumes suivants, détails qui ne sont pas donnés dans les procédés décrits par les auteurs :

150 cm ³	pour la solution	de soude à 1 %
300 cm ³	—	de sulfite de soude à 2 %
300 cm ³	—	d'hypochlorite à 0.1 %
200 cm ³	—	de permanganate à 0.1 %
100 cm ³	—	de gaz sulfureux à 1 %

Les celluloses finalement obtenues sont encore colorées en jaune, du fait d'une élimination incomplète de la lignine, et l'opération préconisée pour terminer le blanchiment (c'est-à-dire traitements successifs à l'hypochlorite, au permanganate et à l'acide sulfureux) ne modifie pas sensiblement la coloration du produit restant après l'action du chlore et celle du sulfite de sodium en milieu alcalin, et se montre nettement insuffisante pour déterminer la décoloration totale de la cellulose.

En vue d'obtenir un résultat meilleur, nous avons porté à 24 heures, dans d'autres essais, le temps de contact de la fibre avec le chlore, sans modifier en quoi que ce soit le reste de l'opération. Les celluloses ne sont pas sensiblement plus blanches que dans le cas précédent, où le séjour dans l'halogène est d'une heure.

L'application de la modification de RENKER nous a conduit à une élimination moins rapide des principes ligneux, sans fournir de résultats analytiques supérieurs, aussi de nouvelles tentatives dans cette voie n'ont pas été poursuivies.

Dans une troisième série d'expériences, nous avons supprimé complètement l'opération du blanchiment qui ne présentait aucun intérêt, et la fibre a été soumise à un traitement au chlore et au sulfite qui a été répété jusqu'à ce que la cellulose, sous l'action du chlore, ne laisse plus apparaître de teinte jaunâtre, et soit totalement blanchie au sein de la solution bouillante de sulfite de sodium, qui doit alors cesser de se colorer. Ce résultat, dans le cas des bois essayés, a été obtenu après la 2^e ou 3^e opération.

Cette technique de CROSS et BEVAN, légèrement modifiée, permettant d'isoler des celluloses blanches en un temps relativement court, nous l'avons adoptée définitivement pour

le dosage de ces hexosanes, et nous en donnons le détail ci-après :

Mode de dosage utilisé. — Une prise d'essai de 10 gr. de sciure de bois, passant au tamis n° 30 ou n° 40, ayant subi les épuisements à l'eau et à l'acétone, est introduite avec 150 cm³ d'une solution de soude caustique à 1 % dans un ballon de Pyrex à large col, et d'une capacité de 1 litre, muni d'un réfrigérant à reflux. On maintient le tout à l'ébullition pendant une demi-heure. On abandonne au refroidissement, et on jette sur creuset de Gooch, de 100 cm³ environ, qui a été taré après avoir été garni d'un double disque de toile très fine et parfaitement blanchie au préalable. Le résidu est essoré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que celle-ci cesse d'être alcaline.

La masse est alors placée, à nouveau, dans le ballon de Pyrex, divisée, et soumise à l'action du chlore pendant une heure. Dès le début de l'opération, la fibre qui était d'une teinte brune prend rapidement une coloration intense jaune-orange, en même temps que l'on observe un échauffement notable de la matière réagissante. On verse alors dans le récipient 500 cm³ d'eau environ, et on filtre à nouveau sur le creuset de Gooch, afin d'éliminer aussi complètement que possible, par lavage à l'eau, le chlore et l'acide chlorhydrique formé au cours du traitement précédent.

La masse essorée est introduite dans le ballon de Pyrex avec 300 cm³ d'une solution à 2 % de sulfite neutre de sodium cristallisé, et portée à l'ébullition. On y ajoute alors 6 cm³ d'une liqueur de soude caustique à 1/10, et on maintient cette température pendant 5 minutes. Le liquide se colore tout d'abord en rouge violet intense, puis en brun au moment de l'addition de la soude, pendant que le résidu

subit un blanchiment très net. On laisse refroidir et on jette alors sur le creuset de Gooch. On exprime, et on poursuit le lavage de la cellulose à l'eau chaude, pour éliminer le sulfite de sodium qui la souille. Le produit obtenu est coloré en jaune pâle.

On répète cette opération une ou deux fois, selon la dureté des bois, et on obtient une cellulose parfaitement blanche qui, après un traitement prolongé à l'eau bouillante, est finalement lavée à l'alcool, puis à l'éther. On dessèche dans le vide sulfurique, et on pèse jusqu'à ce que l'on ait un poids constant entre deux pesées successives distantes de 24 h. De la quantité trouvée, on déduit celle contenue dans 100 gr. de bois desséché.

RÉSULTATS ANALYTIQUES. — Les teneurs centésimales en celluloses obtenues par cette technique, pour les différents bois coloniaux examinés, sont données ci-dessous :

Bois étudiés	Densité apparente	Teneur en celluloses pour 100 gr. de bois sec	
		I	II
Dina	1.148	27.80	28.00
Azobé	1.040	43.90	44.10
Angélique	0.875	40.60	
Teck Togo III.	0.735	51.80	
Teck du Laos.	0.633	49.45	
Manil.	0.622	55.25	
Makoré.	0.615	50.70	
Iroko.	0.572	43.25	
Evino	0.567	53.00	52.86
Dabéma	0.542	46.95	
Acajou.	0.523	45.35	44.63
Avodiré.	0.471	55.90	

L'examen de ces chiffres montre que toutes ces espèces, sauf le Dina, renferment une proportion de cellulose comprise entre 40 et 55 %. Le Dina, qui, à l'inverse des autres bois,

est très riche en pentosanes, contient moins de 30 % de cellulose, ce qui constitue une teneur particulièrement basse.

Aspect et composition des celluloses. — Les celluloses ainsi préparées sont des masses blanches spongieuses. Examinées au microscope, elles apparaissent comme constituées de fibres transparentes dans lesquelles on retrouve facilement la forme des cellules du bois dont elles dérivent. Le réactif au chloroiodure de zinc iodé les teint en bleu d'une façon homogène, sans qu'il soit possible de mettre en évidence des particules colorées en jaune, fait établissant l'élimination complète des substances lignifiées au sein de leur masse.

Elles sont insolubles dans l'eau, et faiblement attaquées par les solutions diluées de soude à l'ébullition.

L'acide chlorhydrique fumant ($D = 1,21$), dans la proportion de 2 gr. pour 100 gr. d'acide, dissout ces celluloses en une heure environ, en donnant d'abord un liquide incolore, au sein duquel elles s'hydrolysent en fournissant notamment du glucose et une petite quantité de furfurol. Après une dizaine d'heures, la solution prend une teinte jaune, passant au jaune-brun après 24 heures, puis laisse déposer, au bout d'une trentaine d'heures, un léger précité noir qui s'accroît considérablement dans la suite. La cellulose de coton pure, soumise à l'action du même réactif, se comporte apparemment d'une façon analogue, et s'hydrolyse en donnant naissance, ainsi que l'ont établi WILLSTÄTTER et ZEEHMEISTER (59), et que nous l'avons vérifié nous-même, une quantité de glucose égale au maximum à 94 ou 95 % de celle correspondant au chiffre théorique; mais, dans ce cas, on n'observe à aucun moment la présence de furfurol dans la liqueur chlorhydrique.

(59) WILLSTÄTTER et ZEEHMEISTER, Ber., t. XLVI, p. 2403; 1913.

Ce point différencie donc nettement la cellulose de coton de celle que nous avons isolée à l'état de pureté de ces différents bois, et permet de conclure à l'existence, dans ces substances, de produits désignés sous les noms d'oxycelluloses ou β celluloses.

Sans pousser plus loin ces investigations pouvant conduire à caractériser la nature des diverses variétés constituant l'ensemble des celluloses isolées, nous avons déterminé, pour chacune d'elles, leur composition centésimale en carbone et hydrogène, en effectuant leur combustion selon la technique classique utilisée en chimie organique. Le résidu minéral qu'elles laissent, après calcination à l'air, est voisin dans tous les cas de 1,5 %; il est surtout formé par de la silice accompagnée de petites quantités de sulfite et de sulfate de sodium.

Les compositions obtenues, après déduction des cendres, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Bois étudiés	C %	H %	O % (par différence)
Dina	{ 44.30	{ 6.24	{ 49.46
	{ 43.80	{ 6.23	{ 49.97
Azobé	43.95	6.41	49.64
Angélique	{ 44.05	{ 6.12	{ 49.83
	{ 43.85	{ 6.14	{ 50.01
Teck Togo III ...	44.23	6.21	49.56
Teck du Laos ...	43.97	6.29	49.74
Manil	44.56	6.06	49.38
Makoré	44.20	6.22	49.58
Iroko	44.44	6.23	49.33
Evino	44.54	6.30	49.16
Dabéma	44.42	6.39	49.19
Acajou	44.44	6.09	49.47
Avodiré	43.95	6.30	49.75
Calculé pour cellulose pure (C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ⁿ .	44.44	6.17	49.39

Les celluloses analysées présentent toutes une teneur en carbone et hydrogène très voisine de celle de la cellulose type, de formule générale (C⁶H¹⁰O⁵)ⁿ.

VII. — DOSAGE ET ANALYSE DES LIGNINES

Ainsi que nous l'avons déjà dit, les substances désignées sous le nom de lignines sont des produits de composition encore mal connue, paraissant se différencier de la cellulose par la présence d'un squelette aromatique (alcool coniférylique) dans leurs formules de constitution (60). Elles forment une partie abondante des tissus lignifiés des végétaux soit à l'état de combinaisons complexes avec la cellulose pour fournir des lignocelluloses, soit à l'état non combiné comme matières incrustantes.

Sans vouloir passer en revue toutes les méthodes de dosage des lignines, on peut dire que les divers procédés préconisés peuvent se grouper autour de deux principes différents. Dans le premier cas, on cherche à dissoudre à chaud, à la pression ordinaire (61), ou à l'autoclave (62), la lignine contenue dans la fibre végétale, à la faveur d'une liqueur alcaline diluée (4 à 5 %), d'où cette substance est ensuite précipitée à l'ébullition, après neutralisation de la solution alcaline, au moyen d'un acide approprié.

Dans le second cas, au contraire, on fait passer en solution les hydrates de carbone dans des liquides acides les plus variés (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide phosphorique, chlorure de zinc en milieu chlorhydrique), doués de propriétés hydrolysantes, et la lignine, inaltérée, reste comme résidu de l'opération.

(60) KLASON, Ber., t. LIII, p. 706 et 1864; 1920. — HOLMBERG, Ber., t. LII, p. 2389 et 2406; 1921. — SCHRAUTH et KURT QUASEBARTH, Ber., t. LVII, p. 854; 1924.

(61) BROWN, J. Am. chem. soc., t. XXVI, p. 1721; 1904. — G. BERTRAND, B. S. C., t. VII, p. 404, 468 et 499; 1892.

(62) MEHTA, Bioch. Journ. t. XIX, p. 958; 1925.

Les procédés habituellement usités se placent dans ce dernier groupe, et comportent l'emploi, soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide chlorhydrique, soit du mélange de plusieurs acides.

Procédés à base d'acide sulfurique — L'acide sulfurique employé à une concentration variant entre 64 et 72 %. Il a été préconisé, tout d'abord, par FLECHSIG (63), puis par OST et WILKENING (64), et utilisé, en particulier par KLASON (65), KÖNIG et RUMP (66), MAHOOD et CABLE (67), et par DORÉ (68). Parmi ces techniques, d'ailleurs toutes très voisines, nous décrirons brièvement celle de MAHOOD et CABLE, que nous avons essayée concurremment avec d'autres. Elle consiste à traiter le bois, préalablement épuisé par un mélange alcool-benzène, par dix fois son volume d'acide sulfurique à 72 %. Après une agitation de quelques heures, la désagrégation des fibres est terminée et l'acide amené à une concentration de 3 %. La solution est maintenue à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant deux heures, pour achever l'hydrolyse, puis filtrée. Le résidu insoluble constituant la lignine est lavé à l'eau chaude et desséché à 100°.

Procédés à base d'acide chlorhydrique. — La saccharification des matières hydrocarbonées peut être réalisée par l'acide chlorhydrique employé sous forme de solutions aqueuses plus ou moins concentrées, selon que l'on opère ou non sous pression.

(63) FLECHSIG, Zeits. physiol. chem., t. VII, p. 523 ; 1883.

(64) OST et WILKENING, Chem. Zeit., t. XXXIV, p. 461 ; 1910.

(65) KLASON, Cellulosechemie, t. IV, p. 81 ; 1923.

(66) KÖNIG et RUMP, Zeits. f. die Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel, t. XXVIII, p. 184 ; 1914.

(67) MAHOOD et CABLE, J. Ind. Eng. Chem., t. XIV, p. 933 ; 1922.

(68) DORÉ, J. Ind. Eng. Chem., t. XI, p. 356 ; 1919.

La méthode de WILLSTÄTTER (1), qui est la plus connue, fait usage d'acide chlorhydrique fumant de densité 1,21 à 15°, soit 25° Bé. On prive tout d'abord le bois des substances minérales, des cires et des résines, par deux épuisements successifs : l'un à l'eau, l'autre à l'acétone, et on le soumet ensuite à l'action d'acide chlorhydrique fumant ($D = 1,21$, soit 25° Bé à 15°), pour dissoudre les hydrates de carbone, en évitant, d'une part, de prolonger par trop longtemps le traitement acide, et, d'autre part, de provoquer tout échauffement du liquide, afin d'empêcher la formation, par polymérisation des substances dissoutes, de matières carbonisées qui souilleraient la lignine restant comme résidu du traitement.

Un certain nombre d'auteurs lui ont fait subir des modifications légères plus ou moins justifiées, portant en particulier sur la durée du traitement (70), (71), (72), sur le mode opératoire (73), (74).

Dans la technique de KÖNIG et RUMP (75), l'hydrolyse des substances cellulosiques est obtenue en chauffant à l'autoclave, pendant 6 à 8 heures sous une pression de 6 atmosphères, la matière à analyser additionnée de dix fois son volume d'acide chlorhydrique à 1 o/o.

Reposant sur le même principe que la méthode WILLSTÄTTER, mais s'en différenciant nettement, il y a lieu de citer le procédé de KRULL (76), mis au point comme dosage pon-

(69) WILLSTÄTTER et ZEEHMEISTER, Ber., t. XLVI, p. 2403; 1913.

(70) HÄGGLUND-KÖNIG, Festschrift, p. 27; Leipzig, 1923.

(71) H. USER et SKJOLDEBRAND, Zeits. angew. chem., t. XXXII, p. 41; 1919.

(72) HEUSER et WENZEL, Papierfabr., t. XIX, p. 1177; 1921.

(73) PALOHEIMO, Bioch. Zeits., t. CLXV, p. 463; 1925.

(74) KÜRSCHNER, Zur Chemie der Ligninkörper; Stuttgart, 1925. — Brennstoffchemie, t. VI, p. 117-125, p. 158-162; 1925.

(75) KÖNIG et RUMP, Zeits. Nahr. und Gen., t. XXVIII, p. 188; 1914.

(76) KRULL, Diss. inaug. Dantzig, 1916.

déral de la lignine par KÖNIG et BECKER (77). On introduit dans une fiole à large col 1 gramme de matière qui est mouillée avec 6 cm³ d'eau, puis on traite la pâte par un courant de gaz chlorhydrique, en ayant soin de refroidir. On poursuit cette action jusqu'à ce que le tout soit devenu parfaitement fluide, et on laisse reposer 24 heures. On dilue alors avec de l'eau, et on lave la lignine pour la priver d'acide chlorhydrique. On jette sur filtre, on sèche et on pèse.

Procédés à base d'un mélange d'acides. — WENZL (78) procède au dosage de la lignine en utilisant une technique basée sur l'emploi d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'anhydride phosphorique, permettant la dissolution des hydrates de carbone et laissant la lignine comme résidu. Une prise d'essai de 5 gr. de fibre de bois pulvérisée est traitée par une solution chlorhydrophosphorique obtenue en versant dans 100 gr. d'acide chlorhydrique ($D = 1,19$) refroidi, 30 gr. d'anhydride phosphorique. Après une heure de vive agitation, l'attaque des polysaccharides et des matières cireuses serait complète. On filtre alors sur creuset de Gooch taré, la lignine est lavée à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, jusqu'à disparition de toute acidité. On sèche à 90° et on pèse.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique a été également appliqué au même usage par SCHWALBE (79); il conduirait aussi à une détermination pondérale commode et rapide de la lignine.

Au cours des recherches entreprises sur les combustibles

(77) KÖNIG et BECKER, Papierfabr., t. XVII, p. 981; 1919. — BECKER, Diss. inaug. Munster, 1918.

(78) WENZL. — Papierfabr., t. XXII, p. 101; 1924.

(79) SCHWALBE. — Papierfabr., t. XXIII, p. 174; 1925.

par M. le Professeur LEBEAU, il a été fait usage, dans son laboratoire, d'un certain nombre de ces procédés, en vue de la séparation des lignines des bois, en particulier de ceux de BROWN, de MAHOOD et CABLE, de WENZL et de WILLSTÄTTER. Les observations faites sur leur valeur comparative peuvent se résumer ainsi :

La technique préconisée par BROWN, pour l'analyse immédiate de la canne à sucre, ne peut être retenue dans le cas de l'extraction des lignines dans les bois, étant donné que la quantité de cette substance dissoute par une solution de soude à 5 % à l'ébullition, après 24 heures, et même 48 heures, est toujours très faible et de l'ordre de 1 à 3 gr. pour 100 gr. de bois épuisé à l'eau et à l'acétone.

Le procédé de MAHOOD et CABLE, et celui de WENZL, qui sont d'une pratique facile, auraient pu être intéressants, mais ils conduisent, malheureusement, pour des essais répétés sur les mêmes bois, à des rendements en lignines trop inconstants pour pouvoir être retenus. En outre, les lignines de MAHOOD et CABLE, qui sont toujours colorées en brun plus ou moins noir, paraissent avoir subi, au cours du traitement, une légère carbonisation et, de fait, leur teneur centésimale en carbone est toujours supérieure de deux à quatre unités à celle des lignines des mêmes bois obtenue au moyen des autres procédés.

Seule, parmi ces différentes techniques, la méthode de préparation des lignines indiquée par WILLSTÄTTER permettait d'obtenir des résultats concordants et paraissait susceptible d'être employée comme procédé de dosage. Nous donnons d'ailleurs ci-après le détail exact du mode opératoire décrit par ce savant :

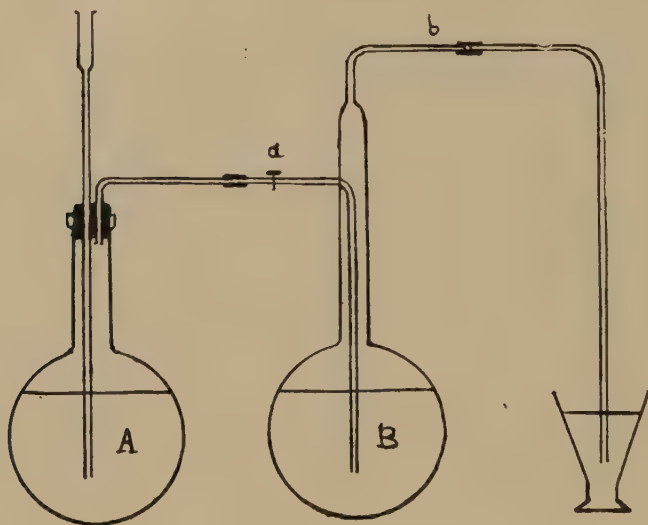
« 200 gr. de sciure de bois de pin sont traités, à la température ordinaire, par de l'acide chlorhydrique (4 litres) de densité 1,21, pendant 4 heures, en agitant. On ajoute alors, par petites fractions, 1300 gr. de glace pilée, et on laisse reposer pendant 18 heures. A ce moment, on verse dans la solution acide 1300 cm³ d'eau, on filtre sur coton, et on lave le résidu de lignine, d'abord à l'acide chlorhydrique dilué au demi, puis à l'eau. Pour éliminer l'acide retenu par le produit, on le fait bouillir avec 8 litres d'eau, en neutralisant l'acidité à la soude, et en évitant un excès d'alcali qui donnerait à la lignine une couleur jaune ; on répète une ou plusieurs fois ce lavage. Le rendement atteint 26 à 28 % du poids de sciure traitée ».

Nous avons, tout d'abord, cherché à réaliser un mode pratique de préparation de l'acide chlorhydrique fumant, puis à appliquer cette technique à la séparation quantitative des lignines, dans le cas des bois coloniaux.

Préparation de l'acide chlorhydrique fumant. — Le procédé de WILLSTÄTTER nécessite l'emploi d'acide chlorhydrique de densité 1,21, que nous avons dû préparer au laboratoire par enrichissement de l'acide concentré du commerce, en opérant de la façon suivante :

L'appareil est constitué par deux ballons en pyrex d'une capacité identique voisine de 2 litres 500. L'un des récipients (A) est fermé par un bouchon en caoutchouc laissant passer, d'une part, un tube de sûreté, et, d'autre part, un tube de dégagement soudé. Le deuxième ballon (B) est entièrement soudé et possède à la partie supérieure du col deux tubulures

latérales : l'une (a) portant, à une extrémité, un robinet, et



plongeant, par l'autre, au fond du vase, la deuxième (b) servant d'orifice pour l'évacuation du gaz en excès.

Pour préparer l'acide fumant, on introduit dans ces deux récipients deux litres d'acide chlorhydrique concentré de densité 1,19, et on les relie par l'intermédiaire de la tubulure à robinet de l'un d'eux. Le premier ballon (A), fonctionnant comme générateur de gaz chlorhydrique, est chauffé doucement, tandis que, dans le deuxième (B), refroidi par immersion dans la glace, il y a dissolution du gaz dégagé. On poursuit l'opération jusqu'à saturation à 15° de l'acide du récipient collecteur. On ferme alors le robinet de ce dernier, et on scelle sa deuxième tubulure (b) au chalumeau.

On a alors à sa disposition un récipient clos permettant de conserver, à la température du laboratoire, l'acide fumant à une concentration rigoureusement constante, et dont la den-

sité est de 1,22, soit 26°Bé à 0°, ou de 1,21, soit 25°Bé à 15°, ce qui correspond à une teneur de 42 % en ClH.

Pour prélever de l'acide chlorhydrique dans un vase donné, on refroidit ce dernier dans la glace et on ouvre, au-dessus de lui, le robinet de la tubulure du réservoir à acide. L'acide fumant s'élève dans le tube plongeant, à la faveur de la pression exercée par le gaz chlorhydrique au-dessus du niveau du liquide, et s'écoule alors régulièrement.

Essais préliminaires de séparation de la lignine. —

Dans une première série d'expériences, nous avons suivi dans tous ses détails le mode opératoire de WILLSTÄTTER, en partant de fibres de bois de Dina et de Makoré finement pulvérisées (tamis 30 ou 40) restant après les épuisements à l'eau, puis à l'acétone. La prise d'essai a été seulement de 10 gr., c'est-à-dire vingt fois plus petite, et les quantités de réactifs mis en œuvre diminuées dans les mêmes proportions.

Après une première opération, consistant en une agitation de 4 heures avec l'acide chlorhydrique de $D = 1,21$, suivie d'un séjour de 18 heures dans l'acide de concentration moindre, nous avons constaté que la fibre était incomplètement désagrégée, et que l'hydrolyse des hydrates de carbone n'apparaissait pas comme terminée. La liqueur chlorhydrique neutralisée réduisait fortement la liqueur de Fehling.

Les produits lavés et pesés après ce premier traitement ont été soumis alors à une série d'attaques de même durée, jusqu'à ce que le poids de matière restant après deux opérations successives soit sensiblement constant, et en recherchant par ailleurs les sucres réducteurs dans la solution chlorhydrique de chacune d'elles. C'est ainsi que l'on constate que la liqueur de Fehling n'est plus réduite par les solutions acides

préalablement neutralisées et déféquées provenant du troisième traitement dans le cas du bois de Makoré, et du quatrième pour le Dina.

Les teneurs en produit restant comme résidu après chacune des opérations successives, rapportées à 100 gr. de bois sec, sont indiquées ci-après :

	Résidu à l'attaque à l'acide chlorhydrique fumant pour 100 gr. de bois sec	
	DINA	MAKORÉ
Après un 1 ^{er} traitement.		
(Séjour de 4 h. dans		
CLH de D = 1.24).....	51.25	39.50
Après un 2 ^e traitement.		
(Séjour de 4 h. dans		
CLH de D = 1.24).....	46.75	33.10
Après un 3 ^e traitement.		
(Séjour de 4 h. dans		
CLH de D = 1.24).....	42.85	32.60
Après un 4 ^e traitement.		
(Séjour de 4 h. dans		
CLH de D = 1.24).....	42.00	

L'ensemble de ces données montre que, dans le cas des deux bois coloniaux traités, dont l'un est particulièrement dur, il est nécessaire de répéter deux ou trois fois l'opération préconisée par WILLSTÄTTER pour le bois de pin, afin de parvenir à un résidu dont le poids soit constant, aux erreurs d'expériences près. Ce résultat coïncide, par ailleurs, avec la disparition du pouvoir réducteur de la liqueur chlorhydrique surnageante, fait qui tend à prouver l'élimination complète

de la cellulose et de ses produits d'hydrolyse dans la lignine finalement obtenue, et permet ainsi de reconnaître son état de pureté.

Contrairement à ce qui a été observé, à de nombreuses reprises, au laboratoire, pour les bois indigènes, le mode opératoire tel qu'il est décrit par WILLSTÄTTER est insuffisant lorsqu'on s'adresse à des espèces coloniales de grande dureté. La nécessité de recommencer plusieurs attaques successives pour atteindre le résultat final en fait alors un procédé de dosage pénible, dont la durée est de trois jours environ. Nous avons donc cherché à le rendre plus rapide, en portant le temps de contact de la fibre au sein de l'acide chlorhydrique fumant de $D = 1,21$ à 15 heures au lieu de 4. Nous espérons ainsi obtenir en une seule fois une dissolution complète de la cellulose, tout en évitant la formation de produits insolubles susceptibles de souiller la lignine, produits qui prennent naissance, ainsi que nous l'avons constaté plus haut, par la carbonisation des substances provenant de l'hydrolyse des hydrates de carbone après 24 heures de séjour environ au sein de cet acide.

Deux nouvelles expériences ont donc été effectuées sur les sciures épuisées des deux bois précédents, avec les mêmes quantités de réactifs, mais en laissant séjourner la fibre pendant 15 heures consécutives dans l'acide de densité 1.21. La suite de l'opération était en tous points comparable. Les lignines obtenues, après avoir été pesées, ont été soumises, à titre de contrôle, à un nouveau traitement identique.

Les proportions de lignines trouvées pour 100 gr. de bois sec sont alors les suivantes :

Résidu à l'attaque
à l'acide chlorhydrique fumant
pour 100 gr. de bois sec

	DINA	MAKORÉ	
		I	II
Après un 1 ^{er} traitement. (Séjour de 15 h. dans ClH de D = 1.21.....	42.15	32.50	32 65
Après un 2 ^e traitement. (Séjour de 15 h. dans ClH de D = 1.21).....	42.05	31.85	31.70

En outre, les solutions chlorhydriques recueillies après la deuxième attaque, neutralisées et déféquées, ne réduisent plus la liqueur de Fehling.

Ces résultats établissent nettement :

1° Que l'élimination de la cellulose est aussi complète, après un séjour unique de 15 heures dans l'acide chlorhydrique de $D = 1,21$ qu'après trois traitements successifs pratiqués selon la technique de WILLSTÄTTER ;

2° que les quantités de lignines trouvées dans les deux cas considérés sont tout à fait comparables.

Ces faits essentiels étant acquis, le dosage des lignines dans les autres bois a été poursuivi en utilisant le procédé de WILLSTÄTTER ainsi modifié, et dont nous donnons le détail ci-après :

Une prise d'essai exactement pesée, voisine de 10 gr. d'un échantillon moyen de sciure de bois passant au tamis 30 ou 40, préalablement épuisée à l'eau, puis à l'acétone, est introduite dans un flacon bouchant à l'émeri, d'une contenance de 500 cm³. On y ajoute 200 cm³ d'acide chlorhydrique fumant de densité 1,21 à 15°, et on ferme hermétiquement le récipient, en ayant soin d'assujettir parfaitement le bouchon. On agite le tout pendant quelques heures. Au début la masse

se gonfle rapidement et prend une teinte marron ou vert sale selon les bois, puis, la cellulose se dissolvant peu à peu au sein du liquide d'attaque, le produit perd en 10 à 15 minutes son aspect gélatineux, tout en diminuant beaucoup de volume, et apparaît coloré en brun, tandis que la solution redevient fluide et jaunit. Le contact dans ce milieu est maintenu pendant 15 heures. A ce moment, on introduit dans le récipient, avec précaution et par petites portions, 65 gr. de glace pilée afin de diminuer la concentration de l'acide sans provoquer d'échauffement. On laisse à nouveau en repos pendant 5 heures, et on dilue l'acide par addition de 65 cm³ d'eau. Après agitation on filtre sur un creuset de Gooch d'une capacité voisine de 100 cm³, qui a été taré après avoir été garni d'un disque de papier Chardin préalablement lavé à l'acide chlorhydrique. Le résidu est essoré et privé des eaux-mères qui le souillent, d'abord par un traitement à l'acide chlorhydrique de $D=1,18$ dilué au demi, puis à l'eau distillée jusqu'à élimination aussi complète que possible de l'ion chlore qui est retenu énergiquement par adsorption. Pour terminer cette purification, on effectue le lavage final de la lignine, à l'ébullition, avec 400 cm³ d'eau qui est neutralisée au fur et à mesure par addition d'une solution de soude à 1/100. Le tout est filtré à nouveau sur le creuset de Gooch taré, le produit est essoré, puis séché dans le creuset, d'abord à l'étuve à 60°, et enfin dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, jusqu'à poids constant. La différence de poids observée entre les deux tares (initiale et finale) correspond à la quantité de lignine contenue dans la prise d'essai. Les résultats sont ensuite rapportés à 100 gr. de bois sec.

Résultats analytiques. — L'application de ce procédé au

dosage de la lignine dans les bois coloniaux a conduit aux teneurs suivantes, pour 100 gr. de bois sec.

Bois étudiés	Densité apparente	Lignine % de bois sec	
		I	II
Dina	1.148	42 15	42 00
Azobé	1.040	40.85	
Angélique	0.875	43.15	
Teck Togo III	0.735	33 00	
Teck du Laos	0.633	35.40	
Manil	0.622	30.75	
Makoré	0.615	32.65	32.50
Iroko	0.572	36.70	
Evino	0.567	34 55	34.25
Dabéma	0.542	29.40	
Acajou	0.523	28.90	
Avodiré	0.471	31.35	

Ces espèces végétales renferment des quantités très élevées de lignine, dépassant 40 % du poids du bois sec dans le cas des trois variétés les plus denses, et s'échelonnant entre 28 et 36 % pour les autres dont la densité est nettement inférieure.

Aspect et composition des lignines. — Les lignines obtenues par ce procédé sont des poudres homogènes dont la coloration va du brun clair au brun rouge, suivant en cela sensiblement la teinte du bois dont elles dérivent.

Examinées au microscope, elles sont constituées par des particules dont l'aspect rappelle celui du tissu initial, mais présentant de nombreuses corrosions dues à l'attaque de la

partie cellulosique par l'acide chlorhydrique fumant. Le réactif au chloriodure de zinc iodé les colore uniformément en jaune, sans qu'il soit possible d'observer des fragments teintés de bleu, fait qui tend à prouver l'absence d'élément cellulosiques dans ces produits.

Ces substances sont insolubles dans l'eau; elles se dissolvent à peine dans les solutions alcalines. L'acide chlorhydrique fumant se colore, à froid, en jaune pâle à leur contact, mais sans les attaquer sensiblement; c'est ainsi qu'un traitement identique à celui qui a servi à les préparer ne leur fait perdre que 1 % de leur poids environ.

L'action du chlore, effectuée comme dans le cas de la préparation de la cellulose par le procédé de CROSS et BEVAN, conduit à l'obtention de dérivés chlorés à peine solubles dans l'eau, mais entièrement solubles dans les solutions d'alcalis et de sulfites alcalins, observation permettant de croire à l'absence de cellulose dans les lignines ainsi préparées.

Sans chercher à étudier la constitution chimique de ces substances, nous avons tenu cependant à déterminer leur composition centésimale en carbone et hydrogène. Pour cela, nous avons effectué leur analyse par combustion organique, selon la technique classique. Le résidu minéral qu'elles fournissent par calcination à l'air est compris entre 1 et 1,5 %; il est essentiellement constitué par de la silice.

Les résultats obtenus, déduction faite des cendres, sont consignés dans le tableau ci-après :

Bois étudiés	C %.	H %.	O %.
—	—	—	—
			(par différence)
Dina.....	{ 61.10	{ 5.38	{ 33.52
	{ 61.09	{ 5.34	{ 33.57

Bois étudiés	C %.	H %.	O %.
			(par différence)
Azobé.....	{ 62.48	{ 5.30	{ 32.22
	{ 62.42	{ 5.39	{ 32.19
Angélique.....	{ 63.28	{ 5.42	{ 31.30
	{ 62.64	{ 5.50	{ 31.86
Teck Togo III..	{ 63.83	{ 5.37	{ 30.80
	{ 63.98	{ 5.45	{ 30.57
Teck du Laos..	{ 64.03	{ 5.38	{ 30.59
	{ 63.29	{ 5.41	{ 31.30
Manil	{ 62.88	{ 5.52	{ 31.60
	{ 62.17	{ 5.45	{ 32.38
Makoré	{ 62.00	{ 5.61	{ 32.39
	{ 61.80	{ 5.62	{ 32.58
Iroko	{ 59.33	{ 5.75	{ 34.92
	{ 59.96	{ 5.80	{ 34.24
Evino.....	62.33	5.76	31.91
Dabéma.....	{ 63.27	{ 5.36	{ 31.37
	{ 62.91	{ 5.35	{ 31.74
Acajou.....	{ 64.05	{ 5.33	{ 30.62
	{ 63.73	{ 5.38	{ 30.89
Avodiré	{ 60.64	{ 5.57	{ 33.79
	{ 61.00	{ 5.48	{ 33.52

L'examen de ces chiffres établit que les lignines extraites des différents bois étudiés ne possèdent pas une composition centésimale identique. Les teneurs en carbone varient, en effet, entre 60 et 64 %, et celles en hydrogène entre 5,40 et 5,80, mais le plus souvent se trouvent voisines de 63 % pour le carbone, et de 5,40 % pour l'hydrogène. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés pour des lignines provenant d'espèces indigènes.

CONCLUSIONS

Les recherches effectuées en vue d'établir la composition immédiate de douze espèces de bois, prises parmi les essences les plus répandues de nos colonies africaines et américaines, et encore peu employées en Europe, nous ont conduit aux résultats indiqués ci-après :

1° L'étude critique d'un nombre de procédés choisis parmi ceux préconisés, soit comme mode de préparation ou d'isolement, soit comme moyen de dosage des constituants essentiels des bois, nous a permis d'établir une méthode générale d'analyse immédiate de ceux-ci, s'appliquant dans certains cas à des espèces d'une densité et d'une dureté très élevées, et comportant les déterminations quantitatives suivantes :

- a)* Densité apparente ;
- b)* Humidité des bois ;
- c)* Matières minérales fixes ;
- d)* Principes extractifs solubles dans l'eau (sels minéraux et organiques, tannins, gommés).
- e)* Principes extractifs solubles dans l'acétone (cires, graisses, oléo-résines, résines).

L'acétone s'est révélé un dissolvant de choix des substances de ce groupe ; son emploi conduit à un épuisement plus rapide et plus complet que celui habituellement utilisé, et correspondant à deux traitements successifs à l'alcool, puis à la benzine.

f) Pentosanes (extraction directe par la technique de BROWN légèrement modifiée).

g) Celluloses (utilisation du procédé de CROSS et BEVAN).

h) Lignines (adaptation du procédé de WILLSTÄTTER aux bois d'une grande dureté).

2° Les données analytiques concernant les essais effectués sur les bois coloniaux examinés sont rassemblées dans le tableau ci-contre :

ANALYSE IMMÉDIATE DES BOIS ÉTUDIÉS

Résultats rapportés à 100 gr. de bois sec

Bois étudiés	Densité apparente	Humidité %	Extraits						Lignines	Total
			Cendres		acétoniques		Polyosides			
			directes	sulfuriques	aqueux	—	Pentosanes	Celluloses		
Dina	1.148	10.75	2.01	2.20	4.75	4.25	21.80	27.80	42.15	100.75
Azobé	1.040	8.76	0.52	0.67	1.10	1.15	14.95	43.90	40.85	101.95
Angélique. . .	0.875	9.00	0.35	0.44	1.12	0.74	14.90	40.60	43.15	100.51
Teck Togo III.	0.735	8.70	0.92	1.22	6.09	5.75	5.20	51.80	33.00	101.84
Teck du Laos.	0.633	8.33	1.75	2.26	3.45	5.19	7.35	49.45	35.40	100.84
Manil.	0.622	8.95	1.08	1.42	1.55	4.45	9.00	55.25	30.75	101.00
Makoré.	0.615	9.66	0.94	1.17	6.09	0.88	7.95	50.70	32.65	98.27
Iroko.	0.572	10.32	1.83	2.38	3.90	4.46	10.50	43.25	36.70	98.81
Evino	0.567	10.20	1.17	1.53	2.22	0.75	4.15	53.00	34.55	94.67
Dabéma	0.542	9.14	0.19	0.25	5.00	4.35	12.00	46.95	29.40	97.70
Acajou	0.523	7.90	1.38	1.87	3.90	4.00	17.85	45.35	28.90	100.00
Avodiré.	0.471	8.97	0.43	0.53	0.95	6.15	2.75	55.90	31.35	97.10

L'examen des différents totaux donnés dans ce tableau représentant la somme des constituants des bois effectivement dosés, établit que la méthode générale employée conduit à des résultats que l'on peut considérer comme satisfaisants.

Dans l'ensemble, les bois analysés renferment une forte proportion de lignines, comprise entre 29 et 43 %. Trois d'entre eux, le Dina, l'Azobé et l'Angélique, d'ailleurs les plus durs, en contiennent plus de 40 %. La teneur en lignines dans les bois diminue assez nettement en même temps que la densité apparente.

Les pourcentages en celluloses varient entre d'importantes limites, allant de 29 à 56 %; il en est de même pour les pentosanes dont les teneurs s'échelonnent entre 2,75 et 21,80.

Des conclusions d'un caractère général semblent difficiles à déduire de l'examen comparatif des rapports existants entre les différents constituants des bois analysés; cependant, un fait curieux à signaler est celui du Dina, qui se distingue essentiellement des autres bois par une proportion très forte en pentosanes et très faible en celluloses, coïncidant avec une densité et une teneur en lignines particulièrement élevées.

3° Les celluloses isolées de ces bois sont toutes parfaitement blanches et privées d'éléments ligneux; elles répondent à la formule générale de la cellulose type $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elles sont constituées essentiellement par la cellulose α , mais renferment toutes une quantité de cellulose β (facilement hydrolysable par les alcalis) paraissant d'autant plus notable que les bois dont elles proviennent sont plus tendres.

4° Les lignines obtenues sont des poudres homogènes dont la coloration va du brun clair au brun rougeâtre. Elles sont

complètement exemptes de principes cellulosiques à l'état libre. Leur analyse organique a établi qu'elles ne répondent pas, comme les celluloses, à une composition centésimale identique. Leurs teneurs en carbone varient entre 60 et 64 % et celles en hydrogène entre 5,40 à 5,75 %, mais le plus souvent se trouvent voisines de 63 % pour le carbone et de 5,40 % pour l'hydrogène.

Ce travail fait partie d'un ensemble de recherches, effectuées sous la direction de M. le Professeur LEBEAU, ayant pour objet l'étude chimique des bois coloniaux.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,
LEBEAU.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLETY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I :	
Densité apparente	18
CHAPITRE II :	
Humidité	20
CHAPITRE III :	
Cendres	21
CHAPITRE IV :	
Extraits aqueux	24
CHAPITRE V :	
Extraits acétoniques	28
CHAPITRE VI :	
Dosage et analyse des polyosides ou hydrates de carbone..	31
a) <i>Dosage des pentosanes</i>	32
b) <i>Dosage et analyse des celluloses</i> ...	40
CHAPITRE VII :	
Dosage et analyse des lignines	52
CONCLUSIONS	67

